This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C341.A4 C6 1897 STOR
Experimentaluntersuchung uber die Diaso
24503290528

MAY 1 7 1955

LANE

MEDICAL LIBRARY

Gift
of Mr. William Wreden

LANE MEDICAL LIB
STANFORD UNIVERS
300 PASTEUR
PALO ALTO, CALIFO

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

PRESENTED BY
PROF. CHARLES A. KOFOID AND
MRS. PRUDENCE W. KOFOID

EXPERIMENTALUNTERSUCHUNG

ÜBER DIE

DISSOCIATION GELÖSTER KÖRPER

IN

ALKOHOL-WASSERGEMISCHEN

VON

Julius
ERNST COHEN, 1869–

MIT 7 ABBILDUNGEN.

ROTTERDAM.
Commissions-Verlag von W. J. VAN HENGEL.
1897.

LANE LIBRARY. STANFORD UNIVERSITY

C341
A4C6
1897

EXPERIMENTALUNTERSUCHUNG

ÜBER DIE

DISSOCIATION GELÖSTER KÖRPER

IN

ALKOHOL-WASSERGEMISCHEN

VON

ERNST COHEN.

MIT 7 ABBILDUNGEN.

Bekroond antwoord op de Prijsvraag 195, uitgeschreven door het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam, luidende:

> Men verlangt een experimenteel onderzoek naar de dissociatie van stoffen, opgelost in verschillende mengsels van alcohol en water.

AAN DEZE VERHANDELING IS OP DE VERGADERING VAN 11 SEPTEMBER 1897 DE GOUDEN MEDAILLE TOEGEWEZEN.

Het Genootschap stelt zich niet aansprakelijk voor de stellingen en meeningen van de Schrijvers der in deszelfs Verhandelingen opgenomen stukken.

Plan en Grondwet 1890 § LXXXIV.

EXPERIMENTALUNTERSUCHUNG

ÜBER DIE DISSOCIATION

GELÖSTER KÖRPER IN ALKOHOL-WASSERGEMISCHEN.

KRITISCHE UEBERSICHT DER BISHERIGEN UNTERSUCHUNGEN.

Da die gestellte Frage sich auf „Alkohol" ohne Weiteres bezieht, so ist man, dem herrschenden chemischen Sprachgebrauch zu Folge, wohl berechtigt, hierunter den Aethyl-alkohol zu verstehen.

Fassen wir das Problem in seiner völligen Allgemeinheit auf, so gilt es die Untersuchung von Substanzen, welche gelöst sind in Gemischen von Wasser und Alkohol, deren Alkoholgehalt sich von 0 % bis 100 % ändert, d. h. es sind demselben auch diejenigen Fälle beizuzählen, wo die Stoffe in reinem Wasser, resp. reinem Alkohol gelöst sind.

Die Fälle, wo es sich um Lösungen in reinem Wasser handelt, bilden ein für sich abgeschlossenes Gebiet, welches hier nur dort betreten werden soll, wo es für unsere ferneren Betrachtungen von Nutzen sein kann.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiete sind in den letzten Jahren bis zur Zahllosigkeit gewachsen; weniger bearbeitet sind bis dahin die Fälle, worin es sich um Alkohol-Wassergemische oder Lösungen in reinem Alkohol handelt.

Unsere Uebersicht lässt sich nun in zwei Teile trennen:
a. Dissociation in rein alkoholischen Lösungen. [1])
b. Dissociation in Alkohol-Wassergemischen.

---

a. Die Dissociation in rein alkoholischen Lösungen.

Ueber die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen wurden von Fitz Patrick [2]), Vicentini [3]) und vor nicht langer Zeit von Völlmer in seiner Inauguraldissertation [4]) Versuche angestellt.

Nur der Verfasser der letztgenannten Abhandlung stellte sich auf den Standpunkt der neueren Dissociationstheorie, welche zur Zeit der Ausführung der Vicentinischen Versuche noch nicht so allgemein bei den Naturforschern bekannt geworden war, wie es jetzt wohl der Fall ist.

Uebrigens haftet diesen Versuchen der Fehler an, dass nicht darauf geachtet worden ist, dem Alkohol die letzten Spuren Wasser zu entziehen. Wir hätten hier also schon mit Messungen an Alkohol-Wassergemischen zu thun, welche indess nicht zu verwenden sind, da ganz genaue Angaben über den Wassergehalt nicht gemacht sind.

So sagt Fitz Patrick in seiner Abhandlung: „The Ethylalcohol was almost absolute, having a specific gravity of '795; it was carefully distilled . . . ."

Nehmen wir als Temperatur der Messung des spezifischen Gewichtes 15° an, so würde sich daraus nach Mendelejeffs Tabellen etwa 99.5 Gew. % Alkohol berechnen.

Wenden wir uns jetzt zu Völlmers Versuchen, so ist in erster Linie darauf hinzuweisen, dass es sich hier um Lösungen in absolutem Alkohol handelt.

---

1) Unter alkoholischen Lösungen verstehen wir ferner immer solche, wo C_2H_5OH das Lösungsmittel ist. Versuche mit Methyl-, Propylalkohol, etc., bleiben somit im Allgemeinen ausser Betrachtung.
2) Phil. Magaz. (5) 24 1887) 322.
3) Mem. Acc. Torino 36 (1884
4) Halle 1892.

VÖLLMER liess käuflichen absoluten Alkohol während 8 Tage auf frisch gebranntem Kalk stehen, und distillierte den Alkohol dann durch einen Zinnkühler ab. Das spezifische Gewicht bei 18° war 0.7891, während man nach MENDELEJEFF bei 18° berechnet:

$$d\,\frac{18°}{4°} = 0.7911.\ ^{1})$$

Dieses stimmt wohl nicht vollkommen überein mit VÖLLMERS Angabe, welcher sich äussert: „welcher Wert nach den Tafeln von MENDELEJEFF 100 % Alkohol entspricht"; jedoch ist dieses von weniger Wichtigkeit, da VÖLLMER noch ein anderes, gewiss wohl sichereres Kriterium für die Reinheit des Alkohols anwendete, nämlich die Leitfähigkeit desselben.

Ich bleibe bei diesem Punkte etwas länger stehen, weil man sich im Allgemeinen die Frage vorlegen kann, ob nicht in vielen Fällen eine Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösung eines gegebenen Körpers ein viel sichereres und bequemeres Mittel zur Identifizierung desselben ist, als die mancher anderer physikalischen oder chemischen Eigenschaften.

Dem organischen Chemiker könnte ein dergleiches Mittel in vielen Fällen treffliche Dienste leisten.

Der verwendete Alkohol besass eine Leitfähigkeit 0.11×10^{-10} bei 18°.

Zur Bestimmung der Dissociation gelöster Substanzen in absolutem Alkohol benutzte VÖLLMER die Leitfähigkeitsmethode. Seine Resultate verglich er dann mit denjenigen, welche an denselben Stoffen von WÖLFER [2]) auf anderem Wege (Siedepunktserhöhung) erhalten worden waren.

Ehe wir die Ergebnisse VÖLLMERS und WÖLFERS näher betrachten, wollen wir einiges über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Dissociation gelöster Substanzen vorausschicken.

In erster Linie können wir fragen: welche Methode eignet sich am meisten zur exakten Bestimmung dieser Dissociation?

---

[1]) $d\,\frac{t°}{4°} = 0{,}80625 - 0.0008340\,t - 0.00000029\,t^2$. Siehe Physikalisch-Chemische Tabellen von LANDOLT U. BÖRNSTEIN (1894) S. 223.

[2]) Inauguraldissertation, Halle, 1894.

Hier liegt schon eine gewisse Schwierigkeit, da bis dahin die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate an demselben Stoffe, in nahezu der nämlichen Konzentration untersucht, nicht identisch sind, ohne dass man von einer fehlerhaften Ausführung der betreffenden Versuche reden könnte.

Schon bei den wässerigen Lösungen liegen gewisse Abweichungen vor, während dort die Versuchstechnik gewiss am meisten ausgearbeitet worden ist.[1])

Während nach der Theorie die Resultate, welche die Leitfähigkeitsmethode liefert, identisch sein solten mit denjenigen der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, osmotische Druckbestimmung, Löslichkeitserniedrigung, Teilungs-Koëffizienten, Reaktionsgeschwindigkeit, u. s. w., findet man gewisse Abweichungen, welche sich nicht immer, durch die verschiedenartigen Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration) erklären lassen.

Je nach der Art der Körper, um welche es sich in einem speziellen Falle handelt, wird die eine oder die andere der genannten Methoden den Vorzug verdienen. So wird z. B. die Methode der Gefrierpunktserniedrigung beim absoluten Alkohol wohl kaum zur Verwendung kommen.

Betrachtet man die Ergebnisse von VÖLLMER im Zusammenhang mit denjenigen WÖLFERS, so zeigt uns die folgende Tabelle, dass auch hier die Leitfähigkeitsmethode einen anderen Wert für die Dissociation der betreffenden Stoffe in alkoholischer Lösung ergiebt als die Siedepunktsmethode.

Die berechneten Werte von α beziehen sich auf nahezu dieselben Konzentrationen. Wohl ist es wichtig, daran zu erinnern, dass die Bestimmung der Leitfähigkeiten bei 18°, die Siedepunktsbestimmungen

[1]) Bei ARRHENIUS' Versuchen an wässerigen Lösungen (Zeitschr. für phys. Chemie) besteht zwischen den Resultaten der Gefrierpunkts-, resp. Leitfähigkeitsmethode bei den weniger stark dissociierten Salzen ein Unterschied van 35%—56%.

bei etwa 78° ausgeführt sind. Eine gewisse Abweichung ist von vorneherein zu erwarten.

Salz.	% Gehalt	α (Siedepunkt)	α (Leitfähigkeit.)
LiCl	0.9	0.35	0.32
$KC_2H_3O_2$	1.07	0.18	0.27
K I	0.78	0.29	0.49
$AgN\ O_3$	0.533	0.65	0.38
NaI	2.14	0.27	0.45
NaI	0.68	0.51	0.56
$NaC_2\ H_3\ O_2$	0.97	0.01	0.24

WÖLFER macht auf Seite 29 seiner Arbeit die Bemerkung, dass man von vorneherein erwarten sollte, dass die aus der Siedepunktserhöhung berechneten Werte für die Dissociation grösser wären als die aus der Leitfähigkeit.

Die Tabelle ergiebt das Gegenteil: ich möchte hierzu bemerken, dass WÖLFERS Bemerkung unrichtig ist. Er begründet seinen Ausspruch darauf, dass nach ARRHENIUS' Untersuchungen [1]) die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen mit der Temperatur fast ausnahmslos zunimmt, und das Gleiche müsste also mit der Dissociation stattfinden.

Demnach müssten bei 78° höhere Dissociationswerte gefunden werden als bei 18°. WÖLFER vergisst indess, dass die Dissociation gleich dem Verhältniss zwischen der Leitfähigkeit (bei einer bestimmten Temperatur) und der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (bei derselben Temperatur) ist. Sehr oft nimmt dann auch die Dissociation bei steigender Temperatur ab, und demnach sind Werte, wie sie die Tabelle giebt, in dieser Richtung nicht unerwartet zu nennen.

Welche sind nun die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchungen über die Dissociation in aethylalkoholischer Lösung?

1) Siehe auch z.B. KRANNHALS' Zeitschr. für phys. Chemie Bd. V, 250.

RAOULTS Beobachtungen[1]) hatten ergeben, dass Salze in alkoholischer Lösung nicht dissociiert sind.

Das Faktum, dass derartige Lösungen eine nicht unbeträchtliche elektrische Leitfähigkeit besitzen, weist indess darauf hin, dass eine gewisse Dissociation vorhanden sein muss. RAOULTS Beobachtungen müssen also fehlerhaft sein, wie dies sich dann auch aus WÖLFERS Messungen aufs Deutlichste ergiebt.

Die Erscheinungen sind im Grossen und Ganzen denjenigen, welche bei wässerigen Lösungen auftreten, vollkommen an die Seite zu stellen.

Die molekularen Leitfähigkeiten in Aethylalkohol wachsen mit abnehmendem Lösungsgehalt. In den meisten bis dahin untersuchten Fällen ($CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$ bilden eine Ausnahme) nähern die molekularen Leitfähigkeiten sich einem Grenzwerte. Die Grenzwerte ergeben sich aus den entsprechenden Werten bei Wasser durch Multiplikation mit einem (nahezu) konstanten Faktor (0.34) wie folgende Tabelle zeigt:

Salz.	μ_∞ in Wasser.	μ_∞ in Alkohol.	Verhältniss.
$KC_2H_3O_2$	94.0	30.9	0.33
KI	121.6	46.0	0.37
LiCl	96.0	32.1	0.33
$AgN\ O_3$	109.0	35.4	0.32
NaCl	103.0	35.9	0.35

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass KAWALKI[2]) gefunden hat, dass die Diffusionskonstanten einer grossen Anzahl Elektrolyte in C_2H_5OH 0.34 Mal so gross sind als in Wasser; diese Thatsache korrespondiert völlig mit VÖLLMERS Versuchen.

Auch die Ueberführungszahlen in Alkohol und Wasser sollen nach Obigem nicht wesentlich verschieden sein; dieselben sind von CAMPETTI[3]) bestimmt worden und zwar:

	In Wasser.	In C_2H_5OH.
LiCl	0.705	0.71
$AgNO^3$	0.518	0.51

1) C. R. 107, 442; Ann. de Chim. et phys. 6. 346 (1890).
2) WIEDEMANNS Annalen 52. 300.
3) Nuovo Cimento 35 [3] 225.

In dieser Tabelle geben die Zahlen die Werte der Ueberführung des Anions an.

Das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz lässt sich auf aethylalkoholische Lösungen von Neutralsalzen nicht anwenden.[1]) OSTWALD sagt zwar in seiner allgemeinen Chemie B^d II, 707, das nach VÖLLMERS Beobachtungen dieses Gesetz hier in *erster Annäherung* giltig ist, jedoch kann ich nicht einsehen, in wiefern hier noch von einer *Annäherung* die Rede ist.

Bekanntlich müsste der Wert

$$K \quad \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{V\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)}$$

für beliebige Werte von V konstant sein.

Nun findet man nach VÖLLMERS Bestimmungen (Leitfähigkeit):

KALIUMACETAT.			CHLORLITHIUM.			JODNATRIUM.		
V	α	100 K.	V	α	100 K.	V	α	100 K.
11.4	0.264	0.83	5.9	0.328	2.70	8.7	0.474	4 92
113	0.549	0.59	60.5	0.621	1.68	27.4	0.580	2.92
1120	0.862	0.48	605	0.858	0.86	280	0.805	1.19
3520	0.934	0.36	1912	0.934	0.69	2800	0.934	0.47

nach WÖLFERS Bestimmungen (Siedepunktserhöhung).

KALIUMACETAT.			CHLORLITHIUM.			JODNATRIUM.		
V	α	100 K.	V	α	100 K.	V	α	100 K.
6.0	0.077	0.11	2.6	0.178	1.5	9.1	0.289	1.3
6.9	0.100	0.16	3.0	0.205	1.8	10.4	0.317	1.4
8.0	0.126	0.22	3.5	0.240	2.2	12.2	0.353	1.6
9.7	0.160	0.31	4.2	0.277	2.5	14.7	0.391	1.7
12.2	0.195	0.39	5.3	0.325	2.9	18.4	0.438	1.8
16.2	0.249	0.50	7.0	0.381	3.4	24.6	0.495	1.9
24.4	0.324	0.64	10.6	0.472	4.0	37.0	0.574	2.1
48.4	0.441	0.71	21.1	0.600	4.3	74.0	0.718	2.4

1) Auch methylalkoholische Lösungen fügen sich diesem Gesetze nicht. Indess soll es nach WILDERMANN bei der Trichloressigsäure in alkoholischer Lösung gelten.

Bei den Leitfähigkeitsversuchen somit ein Abfallen der Dissociationskonstante mit zunehmender Verdünnung, bei den Siedepunktsversuchen dagegen eine Zunahme.

Dieses Faktum sowohl wie die oben erwähnte Thatsache, dass man aus den Siedepunktsversuchen geringere Werte für die Dissociation findet als aus denjenigen nach der Leitfähigkeitsmethode, führt WÖLFER zu dem Schluss, dass in alkoholischen Lösungen die inaktiven Moleküle (welche sich an der Leitung des elektrischen Stromes nicht beteiligen) sich zu Komplexen vereinigen. Diese Vereinigung wird den osmotischen Druck der Lösung herabsetzen, und würde damit eine geringere Dissociation (nach der Siedepunktsmethode) erklären.

Nur bei sehr verdünnten Lösungen könnte man den Wert der Dissociation aus Siedepunktsversuchen herleiten.

Dass wässerige Lösungen von Neutralsalzen, Säuren und Basen, welche stark dissociiert sind, sich der Formel $K=\frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$ nicht fügen, worin $\alpha=\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ den Dissociationsgrad der betreffenden gelösten Substanz vorstellt, ist seit längerer Zeit bekannt. NERNST sagt hierüber in seiner theoretischen Chemie, Seite 401: „es ist dies zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung von $1-\alpha=\frac{\mu_\infty-\mu_v}{\mu_\infty}$ wegen der geringen Verschiedenheit von μ_∞ und μ_v *grosser* Unsicherheit ausgesetzt ist; wahrscheinlich ist hier aus noch unbekannten Gründen das elektrische Leitungsvermögen kein ganz genaues Maass für den Dissociationsgrad.

Den ersten Teil des NERNSTschen Ausspruchs kann man gewiss nicht auf die alkoholischen Lösungen übertragen. Es besteht dort bei den Neutralsalzen ein sehr deutlicher (messbarer) Unterschied zwischen μ_∞ und μ_v. Folgende Tabelle fur IK belegt dieses (bei 18° C.)

V	μ
26.96	22.47
269.61	32.25
2696.1	43.12
8525.	45.2
27412.	45.8

$\mu_\infty = 46.$

Wenn man hier also keinen Anschluss an das Verdünnungsgesetz findet, so bliebe höchstens die zweite Annahme NERNSTS, *dass aus noch unbekannten Gründen das elektrische Leitungsvermögen hier kein ganz genaues Maass für den Dissociationsgrad wäre*, bestehen.

Nun liegen aber zur Zeit noch keine Untersuchungen vor, welche uns in dieser Richtung weiter bringen können.

Jedenfalls wären hier die Bemerkungen von RUDOLPHI [1]), VAN 'T HOFF [2]), KOHLRAUSCH [3]) zu nennen, welche versucht haben, die Formel, welche das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck bringen soll, für stark dissociierte Stoffe den Beobachtungen anzupassen.

RUDOLPHI ersetzt in dem OSTWALDschen Ausdruck V durch $\sqrt{V}$ also:

$$K = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}\right)\sqrt{V}}$$

VAN 'T HOFF weist darauf hin, dass $\frac{\mu_v}{V\,\mu_{\infty}}$ die Konzentration der Ionen vorstellt (C_i) und $\frac{1 - \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}}{V}$ die Konzentration des unzersetzten Salzes (C_s).

OSTWALDS Formel wird also:

$$\frac{C_i^2}{C_s} = K$$

Schreibt man statt RUDOLPHI's Ausdruck:

$$K = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}\right)^{3/2}}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}\right)\sqrt{V}} = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}\right)}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}\right)^2 V}$$

so ergiebt sich:

$$\frac{C_i^2}{C_s^2} = K$$

---

1) Zeitschr. für phys. Chemie 17. 385.
2) Ibid. 18. 300.
3) Ibid. 18. 662.

Dieser Ausdruck schliesst sich in vielen Fällen noch besser bei den gefundenen K Werten an als derjenige RUDOLPHI's, wie dieses aus den Tabellen am angegebenen Orte zu ersehen ist.

KOHLRAUSCH machte darauf aufmerksam, dass obige Form von VAN 'T HOFF sich übersichtlicher darstellen lässt, wenn man sie schreibt:

$$\frac{C_l}{C_s} = \frac{K}{C_s^{1/3}}$$

und dazu bemerkt, dass $C^{-1/3}$ den mittleren Abstand(r) der Moleküle darstellt. Sodann findet man:

$$\frac{C_l}{C_s} = kr_s$$

Welchen Wert diese verschiedenen Gleichungen haben, ist vorläufig nicht zu sagen; denselben schon jetzt eine physikalische Bedeutung beizulegen, ist nicht möglich.

Jedenfalls dürfte es interessant sein zu untersuchen, ob vielleicht, wo die einfache OSTWALDsche Formel auch bei aethylalkoholischen Lösungen versagt hat, die RUDOLPHIsche resp. VAN 'T HOFFsche Form sich besser bei den Versuchsergebnissen anschliesst. Ich habe die betreffende Rechnung durchgeführt und gebe dieselbe hier. Ich bemerke, dass die Umrechnung geschehen kann durch Multiplikation der Werte von K, welche OSTWALDS Formel liefert mit dem Faktor $\sqrt{V}$. Es ist ja nach OSTWALD:

$$K_O = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

nach RUDOLPHI:

$$K_R = \frac{\alpha^2}{\sqrt{V}(1-\alpha)}$$

somit:

$$\frac{K_R}{K_O} = \frac{\frac{\alpha^2}{\sqrt{V}(1-\alpha)}}{\frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}} = \sqrt{V}$$

Kaliumacetat:

v	μ	100 K_R.	100 K_O.
11.4	8.28	0.82	0.242
113	17.18	0.59	0.055
1120	27.0	0.47	0.014
3520	29.2	0.36	0.006
∞	31.3	—	—

RUDOLPHI's Formel versagt auch hier gänzlich.

Die Studien von HARTWIG[1]) und KABLUKOFF[2]) beschäftigten sich nur mit ziemlich konzentrierten Lösungen. Ausserdem erhält man aber bei näherer Betrachtung von KABLUKOFFS Zahlen den Eindruck, dass die Resultate seiner Arbeit nur qualitative sind.

---

b. Die Dissociation in Alkohol-Wassergemischen.

Vom Standpunkte der Dissociationstheorie in verdünnten Lösungen fehlen hier jegliche Untersuchungen.

Wohl liegt eine grössere Anzahl teilweise sehr sorgfältig ausgeführter Leitfähigkeitsbestimmungen in diesen Gemischen vor, jedoch beinahe alle beschäftigen sich nur mit konzentrierten Lösungen.

Ich nenne hier nur die Arbeiten von LENZ[3]), STEPHAN[4]), KERLER[5]) und SCHALL [6]). LENZ's sorgfältige Arbeit geht nur auf Konzentrationen von etwa $^1/_8$ Grammmolekel gelöster Substanz pro Liter hinab.

Später wird es nötig sein auf einige Ergebnisse dieser Autoren näher einzugehen. Vorderhand interessieren uns am meisten die Arbeiten von ARRHENIUS[7]) und WAKEMAN[8]).

---

1) WIEDEM. Annalen 33,58 (1888); 43,839 (1891). Programm der K. Kreisrealschule v. Nürnberg 1886.
2) Zeitschr. für phys. Chemie 4.429.
3) Mem. de l'Académie de St. Petersbourg (7)30. 1882.
4) WIEDEM. Ann. 17.673 (1882).
5) Inauguraldissertation Erlangen 1884.
6) Zeitschr. für phys. Chemie 14.701.
7) Ibid. 9.487.
8) Ibid. 11.49.

ARRHENIUS beschäftigte sich hauptsächlich mit dem Einfluss, den kleine Zusätze eines Nichtleiters auf die Leitfähigkeit in Wasser gelöster Substanzen ausüben.

Wo er als Nichtleiter Aethylalkohol anwendet, berührt er damit unser Thema.

Im Allgemeinen gilt für Zusätze von x Volumprozenten Nichtleiter folgender Ausdruck:

$$l = l_0 (1 - \alpha x + \frac{\alpha^2}{4} x^2) = l_0 (1 - \frac{\alpha}{2} x)^2$$

worin l_0 die Leitfähigkeit der wässerigen Lösung, l diejenige der x Volumprozente des Nichtleiters haltenden Lösung bedeutet. α ist ein empirischer Koëffizient.

Nur wenn x nicht zu gross genommen wird (etwa 10), d. h. wenn man Alkohol von nicht mehr als 10 Volumprozenten benutzt, behält obige Form ihre Giltigkeit.

Mit Hinsicht auf unsere späteren experimentellen Ergebnisse betonen wir hier den folgenden Schluss, zu welchem ARRHENIUS kommt:

„Die Leitfähigkeit wird immer durch Zusatz von Nichtleitern vermindert, ebenso wie die Fluidität.

In wiefern die oben gegebene Formel sich den Versuchen anpasst, kann folgende Tabelle (für Aethylalkohol als zugesetzten Nichtleiter) belegen:

	Leiter $^1/_{200}$ N. NaCl $\frac{l}{l_0}$	
	beobachtet	berechnet
2.5 % C_2H_5OH	0.946	0.943
5 % „ „	0.883	0.886
10 % „ „	0.779	(0.779)
20 % „ „	0.605	0.586

Wir werden später noch die Gelegenheit finden, näher auf die Beziehungen zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit einzugehen,

speziell mit Hinsicht auf ARRHENIUS' und meine eigenen experimentellen Daten.

WAKEMAN untersuchte in seiner Abhandlung über das Verhalten einiger Elektrolyte in nicht-homogenem Lösungsmittel die Dissociation einiger organischen Säuren in Alkoholwassergemischen, welche von 0—50 Volum % Alkohol enthielten.

Bei dem Versuch, die OSTWALDsche Formel anzuwenden, ergab sich, dass die Affinitätskonstante bei allen Säuren mit zunehmender Verdünnung abnahm; man beachte, dass dasselbe in rein alkoholischen Lösungen nach VÖLLMERS Versuchen stattfindet (siehe Seite 11).

Als WAKEMAN nun auch die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren in alkoholisch-wässeriger Lösung untersuchte, liess sich auch hier keine bestimmte Beziehung zwischen dem Einfluss des Alkohols auf die Leitfähigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit ausfinden.

Ich habe noch untersucht, ob sich vielleicht die RUDOLPHische Formel für die Affinitätskonstante besser bei den WAKEMANschen Versuchen anschliesst. Es ergiebt sich hier dasselbe negative Resultat, wie bei den rein alkoholischen Lösungen (vergl. Seite 10).

Ueberblicken wir die oben kurz zusammengefasste Sachlage, so ist bis dahin von dem Auffinden irgend welcher Gesetzmässigkeit auf diesem Gebiete nicht die Rede.

ARRHENIUS' Formel ist eine Interpolationsformel, welche die Uebersicht in manchen Fällen erleichtert, indess keine Einsicht gewährt in den Thatbestand. Man beachte ausserdem, dass sie nur (worauf ARRHENIUS ja selbst hinweist) für Gemische gilt, welche geringe Mengen Alkohol enthalten.

Die obige Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete, dem Bedürfniss des Verfassers entsprungen, sich zu orientieren, kann nun weiter dazu dienen, den Plan des experimentellen Teils zu begründen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

1. Plan der Untersuchung.

Vorliegende Arbeit soll gelten als eine Orientierung auf diesem Gebiet, welches systematisch noch nicht bearbeitet worden ist.

Allgemein geltende Ergebnisse können natürlich erst dann erwartet werden, wenn die Zahl der untersuchten Substanzen eine namhafte ist.

Wie sich weiterhin zeigen wird, waren auf diesem Gebiete erst viele neue Erfahrungen zu sammeln, ehe an definitive Messungen gedacht werden konnte; es nahmen dann auch die Voruntersuchungen mehr als ein halbes Jahr in Anspruch.

Ich teile im Folgenden erstens meine Versuchsmethode mit, welche auch bei der Fortführung der Untersuchung benutzt wird, sodann die Resultate, welche ich erhalten habe.

Lenz hat in seiner Arbeit in den Annalen der Petersburger Akademie der Wissenschaften dem Jodkalium viel Zeit gewidmet. Die verdünnteste Lösung, welche er untersucht hat, enthielt $^1/_8$ Mol. KI pro Liter; die konzentrierteste $^1/_2$ Mol., während der Prozentgehalt seiner Lösungen an Alkohol zwischen 0 und 70 Volumprozenten schwankte.

Ich muss an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dass Lenz in seiner Arbeit sagt: „So bedeutet beispielsweise eine Jodkaliumlösung von $^1/_4$ Molekel, dass in einem Liter dieser Lösung $^1/_4 \times 332.2 = 83.05$ Gr. Jodkalium enthalten ist, weil das Atomgewicht dieses Salzes 332.2 ist." Man nennt gegenwärtig indess eine Jodkaliumlösung von $^1/_4$ Molekel eine solche, welche $^1/_4 \times 166$ Gr. Jodkalium im Liter enthält.

Nach unserer jetzigen Ausdrucksweise hat Lenz somit Lösungen untersucht, welche nicht $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$ Molekel Jodkalium pro Liter enthalten, sondern solche in welchen $^2/_4$, $^2/_8$, $^2/_{16}$ Molekelen dieser Substanz in einem Liter gelöst sind.

In erster Linie war es mein Zweck Lenz' Arbeit auf sehr verdünnte Lösungen zu erweitern; diese besitzen ja, mit Hinsicht auf Fragen, die Dissociation betreffend, spezielles Interesse.

Ausserdem aber, ist zu erwarten, dass etwa vorhandene Gesetzmässigkeiten hier schärfer zum Ausdruck kommen werden, als dieses in konzentrierteren Lösungen der Fall ist; die Erfahrung hat diesen Schluss aufs Deutlichste bestätigt, wie sich weiter unten zeigen wird.

I. Die verwendeten Materialien.

Die bei der Untersuchung bis dahin verwendeten Stoffe waren Jodkalium, Chlorkalium, Essigsaures Natron, Aethylalkohol und Wasser. Natürlicherweise war auf die Reindarstellung dieser Substanzen grosse Sorgfalt zu verwenden. Ich erlaube mir somit die Kontrollanalysen etwas ausführlich mitzuteilen.

1. *Das Jodkalium.*

Dasselbe war als purissimum von MERCK in Darmstadt bezogen worden, wurde jedoch dreimal aus Wasser umkristallisiert. Sodann wurde das erhaltene Praeparat bei 150° getrocknet und im Achatmörser verrieben.

Folgende Untersuchung auf spurenweise Verunreinigungen wurde nun ausgeführt.

a. Qualitative Analyse.

1. Reaktion auf K_2CO_3.

Das verriebene Salz auf befeuchtetes rotes Lackmuspapier gebracht, färbte dasselbe *nicht* violettblau. Somit war K_2CO_3 nicht zugegen.

BILTZ[1]) hat gezeigt, dass $^1/_{10}$% K_2CO_3 das feuchte Lackmuspapier sogleich blau färbt.

2. Reaktion auf Metalle, Schwefelsäure, Cyankalium.

Es wurde ein Gramm des Salzes in 20 Gramm Wasser gelöst; H_2S Wasser, $BaCl_2$ erzeugten keinen Niederschlag. Zusatz von Ferrosulphat, Eisenchloridlösung und Natron erzeugten beim Erwärmen

1) Notizen zur Pharmacopea Germanica S. 178.

LANE LIBRARY. STANFORD UNIVERSITY

keine Spur einer Blaufärbung. Somit sind die genannten Fremdkörper nicht zugegen.

3. Reaktion auf jodsaure Salze.

Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 : 20) gab nach Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure keine Färbung. Somit war jodsaures Salz nicht zugegen.

4. Reaktion auf Salpetersäure.

1 Gramm des Salzes wurde mit 5 Ccm. konzentrierter Natronlange, sodann mit 0.5 Gramm Zinkfeile und Eisenpulver (hydrogenio reductum) erwärmt. Es entwickelte sich kein Ammoniak: also HNO_3 nicht vorhanden.

5. Reaktion auf Chlorid und Bromid.

Eine Lösung des Salzes (1 : 20) wurde mit salpetersaurem Silber versetzt, solange ein Niederschlag entstand. Sodann wurde NH_4OH im Ueberschusse zugefügt, geschüttelt, filtriert, und das Filtrat mit HNO_3 übersättigt. Es entstand kein Niederschlag, somit sind Cl.- und Br.-Verbindungen nicht zugegen.

b. Quantitative Analyse.

0.6534 Gramm Jodkalium wurden in Wasser gelöst, und mit Silbernitratlösung gefällt. Sodann versetzte ich die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure, liess absitzen, und filtrierte im Goochschen Tiegel [1])

Gewicht des AgI

gefunden	berechnet
0.9235 = 76.35 %	0.9239 = 76.42 %

Das Salz ist somit als völlig rein zu betrachten.

Das Praeparat wurde in einer Flasche aus braunem Glase im Exsiccator aufbewahrt.

1) Fresenius. Zeitschr. für anal. Chemie 19.333. Auch Chemical News 37.181.

2. *Das Chlorkalium.*

Auch dieses Praeparat war als purissimum von MERCK in Darmstadt bezogen worden. Es wurde in Wasser gelöst, und mit Alkohol gefällt, sodann bei 130—150° getrocknet, und ebenso wie das Jodkalium im Achatmörser verrieben.

a. Qualitative Analyse.

Das Salz wurde in ähnlicher Weise wie das Jodkalium auf etwaige Verunreinigungen (H_2SO_4, alkalische Erden, schwere Metalle, Jod und Kalium) untersucht. Dieselben waren nicht nachweisbar.

b. Quantitative Analyse.

1.3204 Gramm des Salzes lieferten 2.5319 Gramm AgCl, wie es die Theorie verlangt.

3. *Essigsaures Natron.*

Dieses Praeparat stammte von MERCK her und war als purissimum bezogen.

Es wurde auf Metalle, Schwefelsäure, Kalk, Chlor, Eisen, in folgender Weise untersucht.

Eine Lösung 1 : 20 wurde mit Schwefelwasserstoffwasser, Bariumnitrat, Ammoniumoxalat behandelt. Es entstand keine Spur eines Niederschlages.

Die Lösung des Salzes 1 : 40 zeigte nach dem Ansäuren mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat keine Spur einer Trübung. 20 Ccm dieser Lösung wurden durch 0.5 Ccm Kaliumferrocyanat nicht verändert.[1])

Das Salz wurde während einiger Tage (bis zur Gewichtskonstanz) auf 130° erhitzt, im Achatmörser verrieben und in einer Flasche im Exsiccator aufbewahrt.

---

[1]) Pharm. Germ. III.

4. *Der Aethylalkohol.*

Als Ausgangsmaterial diente mir reinster käuflicher 95 Gew. Proz. Aethylalkohol. Derselbe wurde in einer 15 Liter Flasche mit ungeloschtem Kalk zusammengebracht, sodass ihm ein grosser Teil seines Wassers entzogen wurde.

Um nun vollkommen absoluten Alkohol darzustellen, distillierte ich die so erhaltene Flüssigkeit 4 bis 5 Mal über ungelöschtem Kalk. Der hierzu benutzte Distillier-apparat (VAN DEVENTER), den ich sehr empfehlen kann, wurde folgendermaassen zusammengestellt (Siehe Fig. 1).

Ein von innen schwer verzinnter Wasserkessel wurde von oben durch einen zinnernen angelöteten Aufsatz derart verengt, dass derselbe von einem durchbohrten Kork abgeschlossen werden konnte.

Durch die Bohrung des Korkes steckte ich ein ebenfalls von innen verzinntes Wasserleitungsrohr von etwa $^1/_2$ c.M. Diameter.

Dieses Rohr war von einem weiten LIEBIGschen Kühlrohr umgeben, welcher von Wasserleitungswasser durchflossen wurde. Das Ende des verzinnten Rohres *R* steckte durch einen Kork, welcher die Flasche, in welcher der absolute Alkohol aufgefangen und bewahrt werden sollte, abschloss. Dieser Kork besass eine zweite Bohrung, durch welche ein Röhrchen mit P_2O_5 ging. Grosse Bausche BRUNNscher Watte vermieden das Einfallen des P_2O_5 in die Vorratsflasche.[1])

In das seitliche Rohr des Kessels setzte ich ein Thermometer ein.

Der Kessel wurde mit ungelöschtem Kalk beschickt, der Alkohol eingegossen und nun distillierte man auf einem Wasserbade ab, benutzte indess stets nur den mittleren Teil des Distillats.

Da ich meine verschiedenen alkoholischen Lösungen, wie später erörtert werden wird, stets aus absolutem Alkohol darstellte, wurden ziemlich grosse Mengen desselben erfordert, und ist eine Distillationsvorrichtung, wie die hier beschriebene, welche in 6 Stunden etwa 2 Liter absoluten Alkohol liefert, von grossem Nutzen.

---

1) Siehe über die Vorbehandlung derselben das Kapittel: die Lösungen Seite 22.

Das eine Mal untersuchte ich den Alkohol auf seine Wasserfreiheit durch Bestimmung des spezifischen Gewichts, ein andres Mal durch Feststellung seiner Leitfähigkeit. Bekanntlich erhöhen geringe Spuren Wassers dieselbe um ein Beträchtliches.

Mein in dieser Weise hergestellter Alkohol besass bei 0° das spez. Gewicht 0.8063, bei 18° die Leitfähigkeit 1.5×10^{-11}.

Dem Aufbewahrungsgefäss war ein gut schliessender, mit Siegellack verkitteter Kork aufgesetzt (Fig. 2). Derselbe war doppelt durchbohrt. Durch die eine Bohrung ging ein Glasrohr, welches dicht unter dem Korke endete und zu zwei Trockenapparaten, *a* und *b*, führte, welche mit Natronkalk, resp. Phosphorpentoxyd beschickt waren. Durch die zweite Bohrung des Korkes ging ein Rohr bis auf den Boden der Flasche hinab. Dieses Rohr endete in der kleinen weiten Röhre r, welche durch einen Kork mit doppelter Bohrung geschlossen war. Die umgebogene Röhre *i* ging bis auf den Boden von *r*.

Beim Abzapfen des Alkohols (mittelst des Gebläses *c*) blieb stets eine gewisse Menge Alkohol in *r* stehen, welche die aus *i* zurücksteigende Luft trocknete, und somit den Alkohol in der Vorratsflasche vor Feuchtwerden schützte. Diese geringe Menge Alkohol wurde bei erneutem Abzapfen natürlicherweise stets fortgegossen.

4*a*. *Das Wasser.*

Es wurde Wasser (45 Liter) aus der städtischer Wasserleitung unter Zusatz von etwa 5 Gramm glacialer Phosphorsäure in einem grossen, von innen verzinnten Kessel distilliert. Das Abkühlungs-(Schlangen-)Rohr war ebenfalls verzinnt. Nur der mittlere Teil des Distillats wurde benutzt. Meine Versuchsmethode forderte grosse Mengen Wasser zum Abspülen der Elektroden (siehe weiter unten), sodass etwa jede 3 Tage aufs Neue distilliert wurde. Die Leitfähigkeit war stets geringer als 0.24×10^{-6} (bei 18°.)

Manchmal leitete ich über Nacht (nach KOHLRAUSCH's Vorgang) Luft durch, welche in einer 1 Meter langen Schicht von Natronkalk Kohlensäure frei gemacht worden war. Bekanntlich verbessert diese

Manipulation das Wasser bedeutend, wie ich dann auch stets zu beobachten Gelegenheit hatte.

Die Flasche, in welcher das Wasser aufbewahrt wurde, hatte seit etwa zehn Jahren für den nämlichen Zweck gedient, und war dadurch ganz ausgelaugt. Das Wasser änderte seine Leitfähigkeit (auch nach wochenlangem Stehen) nicht.

Durch ein Gebläse (ähnlich wie bei der Aufbewahrungsflasche des Alkohols) konnte das Wasser ausgetrieben werden. Ein Rohr mit Natronkalk war zwischen dem Gebläse und der Flasche eingeschaltet.

II. Die Lösungen.

a. *Herstellung.*

In erster Linie stellte ich mir Messkolben her, welche bei 15°,0 1000, 800, 600, 500, 400, 250, 200, 100 Cc. fassten. Alle in dieser Arbeit ausgeführten Temperaturmessungen sind ausgeführt mit einem Normalthermometer, von der Phys. Techn. Reichsanstalt kontrolliert, oder mit Instrumenten, welche mit demselben verglichen waren.

Die Aichung der Messkolben geschah in der Weise, dass in einen Thermostaten, (Fig. 3) dessen Temperatur (15°,0) mittelst eines elektrischen Gasregulators auf 0.05°, während Wochen konstant gehalten wurde, der betreffende vorher genau gewogene Kolben, mit distilliertem Wasser gefüllt, eingesetzt wurde. Der Kolben stand dabei nicht direkt auf dem Boden des Thermostaten (eines kupfernen Cylinders von etwa 25 Liter Inhalt), sondern auf einem falschen Boden, welcher in den Thermostaten eingehängt worden war.

Nach etwa $^3/_4$ Stunden hatte das Wasser in dem Kolben die erwünschte Temperatur angenommen. Sodann wurde aus einer Tropfflasche bis zu einer vorläufig ermittelten Marke eingefüllt und gewogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt bis der genaue Stand der Flüssigkeit im stark verengten Halse des Kolbens ermittelt war. Sodann wurde noch ein Kontrolleversuch ausgeführt.

Auch stellte ich mir zwei Pipetten her zur Ausführung der Verdünnungen von welchen späterhin die Rede sein wird. Die eine dieser Pipetten fasste (bei gewisser Temperatur) bei Auslauf soviel wie die andere (bei der nämlichen Temperatur) beim Aufsaugen bis zu einer bestimmten Marke, wenn sie vorher ausgeblasen worden war.

Bezeichnen wir die Pipette, welche auf Ausfluss geaicht war, mit dem Namen Wasserpipette, die andere mit dem Namen Lösungspipette, so wurde gefunden:

Gewicht des Wassers in der Wasserpipette

9.9960 Gramm.

Wiederholung nach 8 Tagen

9.9950 Gramm.

Gewicht des Wassers in der Lösungspipette

9.9988 Gramm.

Wiederholung nach 8 Tagen

9.9980 Gramm.

Der Inhalt der Pipetten, in der beschriebenen Weise benutzt, ist demnach als völlig gleich anzusehen.

Zür nähern Kontrolle wurde später die molekulare Leitfähigkeit einer $^1/_{512}$ N. KI Lösung (in 80 Vol. proz. Alkohol) bestimmt, welche einmal durch direkte Abwägung, sodann aber durch Verdünnung einer $^1/_{64}$ N. KI Lösung (in 80 Vol. proz. Alkohol) mit den Pipetten hergestellt worden war.

Ich fand:	μ
a. Bei direkter Wägung	34.1.
b. Bei Verdünnung mit den Pipetten	34.1.

somit eine völlige Uebereinstimmung.

Grosses Gewicht war natürlicherweise darauf zu legen, dass sämmtliche Glasgefässe, mit welchen die später zu messenden Lösungen in Berührung kamen, denselben auch nicht die geringste Spur löslicher Substanz abgeben konnten. Darum wurden alle Kolben, Flaschen, auch

die Tropfflaschen, welche zur Auffüllung der Kolben dienten, aufs Sorgfältigste während einiger Tage ausgedampft.

Dieses geschah mit ABEGGS Apparat (Fig. 4): Einer grossen Kochflasche (*a*) wird ein durchbohrter Kork aufgesetzt, durch welchen ein Trichter (T) gesteckt wird. In der Verjüngung des Trichters befindet sich ein ebenfalls durchbohrter Kork, durch welchen ein Glasrohr geht. Diesem setzt man das auszulaugende Gefäss (*f*) auf und kocht nun das Wasser in dem Kolben. Der kondensierte Dampf tropft in den Trichter; hat sich derselbe ganz angefüllt, so lüftet man den Stopfen und lässt das Wasser in die Kochflasche zurückfliessen.

Was nun die Herstellung der verschiedenen benutzten Alkohol-wassergemische betrifft, so wollen wir dieselbe z.B. für die Darstellung des 80 (Volum) prozentigen Gemisches etwas ausführlicher beschreiben.

Als Ausgangsmaterial diente stets der völlig absolute Alkohol und das unter den oben beschriebenen Maassnahmen distillierte Wasser.

Ich stellte den Kolben von 800 Cc. mit Alkohol bis nahe zur Marke angefüllt, in den Thermostaten (15,0°), sodass der Kolben völlig untergetaucht war. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden wurde die Temperatur in dem Kolben auf 15°.0 bestimmt, und sodann aus einer Tropfflasche absoluter Alkohol bis nahe zur Marke zugesetzt. Nachdem nun der Messkolben noch weitere 20 Minuten im Thermostaten gestanden hatte, und genau bis zur Marke angefüllt worden war, wurde der Alkohol in einen Literkolben abgegossen und mit Wasser nachgespült.

Nun stellte ich den Literkolben in den Thermostaten, schüttelte jede 5 Minuten heftig zur Förderung der Mischung und füllte zu Ende, wenn die Kontraction beendet, und die Temperatur konstant geworden war, mit reinstem Wasser aus einer Tropfflasche bis zur Marke des Messkolbens nach, von Zeit zu Zeit stark schüttelnd.

Wenngleich diese Methode des Arbeitens ziemlich viel Zeit kostet, so erreicht man hierdurch eine grosse Genauigkeit, wie sich denn auch ergab, wenn Lösungen, welche zu verschiedenen Zeiten hergestellt worden waren, der Messung unterworfen waren.

Andrerseits aber wird man durch das beschriebene Verfahren der umständlichen Bestimmungen des spezifischen Gewichts der hergestellten Gemische überhoben.

Die Herstellung der Lösungen der betreffenden Salze in Wasser, resp. Alkoholwassergemischen, fand in derselben Weise statt. Stets wurden die Lösungen bei genau 15,°0 hergestellt und waren somit direkt völlig vergleichbar.

Die Wägungen wurden auf einer kurzarmigen Waage von Beckers Sons in Rotterdam (bis auf 0.1 Milligramm) ausgeführt.

Wo es sich hier auch um die Herstellung von Lösungen in absolutem Alkohol handelte, waren besondere Maassregeln zu treffen. Da nämlich die meisten Substanzen, mit welchen gearbeitet wurde, im absoluten Alkohol schwerlöslich sind, hält es schwer dieselben quantitativ aus einem gewöhnlichen Wägeröhrchen mit absolutem Alkohol in den Messkolben zu spülen. Uebrigens würde bei dieser Operation der Alkohol leicht feucht werden. Ich stellte mir deshalb ein Wägeröhrchen von folgender Form her. (Fig. 5).

Dasselbe hat die Form eines kleinen Trichters, an beiden Enden a, b, ist es von Glasstopfen abgeschlossen. Das Rohr wird in horizontaler Lage auf die Waage gebracht und stets in dieser Lage erhalten. Das abzuwägende Salz liegt dann etwa bei c.

Ist das Wägen beendet, so bringt man es (stets in horizontaler Lage) an den Messkolben heran, lüftet den Stopfen *b*, setzt den verjüngten Teil vorsichtig in den Hals des Kolbens, wobei der grösste Teil des Salzes schon in den Kolben hinabfällt, öffnet den Stopfen *a*, und spült nun alles mit absolutem Alkohol schnell hinunter.

b. Aufbewahrung der Lösungen.

Die Lösungen wurden stets so bald wie möglich nach ihrer Darstellung verdünnt und gemessen. Wo Aufbewahrung nötig war, geschah dieses stets in vorher sorgfältig ausgedampften Flaschen.

III. Die Widerstandsbestimmung.

Ich arbeitete nach der Methode von Fr. Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon. Da es sich bei Lösungen, wie die hier untersuchten, um sehr beträchtliche Widerstände handelt, so treten die Schwierigkeiten, welche bei rein wässerigen Lösungen erst bei sehr starken Verdünnungen eintreten, schon bei ziemlich grossen Konzentrationen hervor. Durch eine Reihe von Vorversuchen ermittelte ich, in wiefern es möglich wäre, diese Schwierigkeiten zu heben. Bei der Besprechung des definitiven Arbeitsschema's werden dieselben näher erörtert werden.

a. Die benutzten Widerstände.

Bekanntlich ist die Ostwaldsche Anordnung [1]) der Methode von Kohlrausch nur anwendbar, solange es sich um Widerstände handelt, welche nicht weit über 1000 Ohm gehen. Die gewöhnlichen, im Handel vorrätigen Präzisionsrheostaten liefern oberhalb dieses Widerstandes kein scharfes Tonminimum mehr im Telephon, selbst dann nicht, wenn man übrigens die nötigen Vorsichtsmaassregeln nimmt, (Vergleiche den Abschnitt „der Thermostat," Seite 28) und dieses ist ja zur Ausführung genauer Messungen unbedingt notwendig.

Bekanntlich hat Wien [2]) gezeigt, dass die Kapazität der Drahtrollen in dem Einstellungsfehler mit dem Widerstande multipliziert vorkommt. Da die Kapazität selbst, cet. par., der Drahtlänge proportional ist, und bei bifilarer Wicklung den grössten Betrag erreicht, so kann man hieraus schliessen, dass dieser Fehler mit wachsendem Widerstand der bifilaren Rheostatenrollen immer wachsen muss, also grosse Rollen vollständig unbrauchbar werden.

Soweit mir bekannt, könnte man sich helfen durch Benutzung von Graphit-Widerständen (auf Milchglasplatten gezogene Graphitlinien) wie es z. B. Völlmer [3]) und Wildermann [4]) gethan haben. Völlmer

1) Zeitschr. für phys. Chemie II 562 (1888.)
2) Wiedem. Annalen 47.627 (1892).
3) Inauguraldissertation Halle 1892. Wied. Ann. 52.328 (1894).
4) Zeitschr. für phys. Chem. 14.231 (1894).

findet indess bei diesen Widerständen ziemlich beträchtliche zeitliche Schwankungen, welche es unbedingt notwendig machen, die benutzten Widerstände nach jeder Messung zu kontrollieren. Verbessert wird das Tonminimum, wenn man statt einer grossen Rolle eine Anzahl kleinerer benutzt, welche zusammen denselben Widerstand wie die grosse haben; jedoch bekam ich in dieser Weise bei grossen Widerständen niemals ein scharfes Minimum.

CHAPERON [1]) hat zur Umgehung des genannten Uebelstandes eine neue Wickelungsart der Rheostaten vorgeschlagen; die Rollen werden unifilar gewickelt, aber nach jeder Lage wird die Richtung des Wickelns umgekehrt. Die grosse Kapazität wird in dieser Weise beseitigt, während die Induktionslosigkeit bestehen bleibt.

Da diese CHAPERONschen Rheostaten leider noch nicht im Handel vorrätig sind, so liess ich mir von der Firma HARTMANN u. BRAUN in Bockenheim-Frankfurt einen Präzisionsrheostaten in dieser Weise anfertigen. Alle Widerstände von 100 Ω an, waren nach CHAPERON gewickelt; leider verging mit der Fertigstellung des Instruments längere Zeit, welche ich indess zu Vorversuchen mit einem gewöhnlichen SIEMENSschen Präzisionsrheostaten benutzte.

Das mir gelieferte Instrument zeigte bei näherer Kontrolle nur Fehler, welche in den ungünstigsten Fällen unterhalb $^1/_2\,‰$ blieben (die relativen Fehler waren noch weit geringer) und lieferte selbst, wo es Widerstände von 200.000 Ohm galt, ein sehr scharfes Minimum, eventuell unter Anwendung einiger weiteren Vorsichtsmaassregeln.

b. Der Kondensator (KOHLRAUSCH). Fig. 6.

Wo es die Messung sehr grosser Widerstände galt, arbeitete ich, zur Kompensierung der elektrostatischen Kapazität des Widerstandsgefässes, mit einem Kondensator in Buchform, wie ihn KOHLRAUSCH vorgeschlagen hat. [2])

1) Comptes rendus 108, 799 (1894).
2) WIED. Annalen 56. 182.

Ich fertigte mir denselben selbst an, was, mit Hülfe von Staniolblättern, wie dieselben in den Konditoreien zur Verwendung kommen, sehr einfach ist. Die kleinen Staniolblätter hatten eine Oberfläche von $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 □ c.M. und ermöglichten somit die Einschaltung von sehr veränderlichen Kapazitäten.

c. Die Messbrücke.

Dieselbe bestand [1]) aus einem dünnen Platindraht, welcher an einer 1 Meter langen, in m. m. geteilten Skala ausgespannt war. Ein Schleifkontakt ermöglichte beliebige Einstellungen.

Die bekannte KOHLRAUSCHsche Brückenwalze erlaubt zwar noch grössere Genauigkeit beim Arbeiten zu erreichen, indess ist die Anschaffung derselben ziemlich kortspielig.

Der Platindraht der Brücke war von HÄREUS in Hanau bezogen worden und zeigte ein sehr gleichmässiges elektrisches Kaliber, als ich denselben nach der Methode von STROUHAL und BARUS [2]) einer nähern Untersuchung unterzog.

Die geringen Abweichungen wurden in einer Tabelle notiert, brauchten jedoch als gänzlich innerhalb der Versuchsfehler fallend, niemals in Rechnung gebracht zu werden.

d. Das Telephon.

Dieses war von ERICSSON & Co. in Stockholm bezogen worden, und funktionierte während der ganzen Arbeit vorzüglich.

e. Das Induktorium.

Ein kleines Induktorium stand in einem Holzkästchen auf Filzfüssen in einem Schranke, etwa 5 Meter von meinem Arbeitstisch entfernt, sodass das Geräusch, welches der Hammer erzeugte, nicht während des Beobachtens des Telephons gehört werden konnte. Uebri-

1) Siehe KOHLRAUSCH WIED. Ann. 11.37 und 657 (1880) OSTWALD. Zeitschr. für phys. Chemie II. 562 (1888).

2) WIED. Ann. 10. 326 (1886) G. WIEDEMANN, die Lehre von der Elektrizität, 2e Aufl. Bd. I (1883) 420

gens steckte ich in das andere Ohr stets ein Antiphon, eine kleine aufgeblasene Glasröhre von dieser Form .

f. Die Widerstandsgefässe.

Es kamen Widerstandsgefässe zur Verwendung, welche die von ARRHENIUS vorgeschlagene Form besassen (siehe Fig. 7). Die Hartgummideckel schlossen die Glasgefässe hermetisch mittelst eines Gummiringes ab. Dieses war besonders bei den Lösungen in absolutem Alkohol notwendig um einer etwaigen Wasseranziehung vorzubeugen. Durch eine Bohrung in dem Deckel ging ein Thermometer (in $^1/_{10}{}^0$ geteilt) in die zu messende Lösung hinab. Die Kapazität der Gefässe war eine verschiedene, je nachdem Lösungen von grösserem oder geringerem Widerstande in derselben zur Untersuchung gelangten.

Ich bestimmte die Kapazität unter Verwendung von KCl, resp. KI Lösungen (in H_2O) von genau bekanntem Gehalt, unter Zugrundelegung der (von KOHLRAUSCH, OSTWALD, WALDEN) für die betreffenden Lösungen gefundenen molekularen Leitfähigkeiten.

Bezeichnen wir mit W den in den Rheostaten eingeschalteten Widerstand, welcher das Telephon zum Schweigen bringt; mit $\frac{a}{b}$ das Verhältniss der Stücke, in welche der Messdraht durch den Schleifkontakt beim Schweigen des Telephons geteilt ist; mit V. die Anzahl Liter, in welcher sich eine Grammmolekel der gelösten Substanz befindet; mit μ die molekulare Leitfähigkeit (in Quecksilbereinheiten 10^7), so ist

$$\mu = k \frac{V}{W} \frac{a}{b}$$

wenn k die Kapazität des Widerstandsgefässes vorstellt.

Es ergiebt sich somit

$$k = \mu \frac{W}{V} \frac{b}{a}$$

Diese Kapazität wurde am Anfang und Ende eines jeden Arbeits-

tages aufs Neue ermittelt. Dieses war notwendig, wie sich zeigen wird, wenn die Ausführung der verschiedenen Verdünnungen zur Rede kommt.

Die Widerstandsgefässe wurden in der auf Seite 22 beschriebenen Weise während einiger Tage ausgedampft. Die Elektroden (6—10 □ cM.) waren stets stark platiniert, sodass dieselben ein sammetartiges Ansehen hatten. Dieses ist zur Erzielung eines scharfen Minimums im Telephon unbedingt notwendig. Ueber Nacht standen die Elektroden stets in reinstem Wasser. Ihre Behandlung während der Versuche soll weiter unten näher erörtert werden.

g. Der Thermostat. (Fig. 3.)

Während der Messungen wurde das Widerstandsgefäss in einen Thermostaten eingesetzt.

Derselbe bestand aus einem cylindrischen Wasserbehälter (etwa 30 Liter Inhalt), in welchem ein Schaufelrad, durch eine RAABesche Turbine bewegt, das Wasser in steter Bewegung erhielt.

In das Wasser wurde ein grosses Becherglas eingehängt, welches mit Petroleum angefüllt war. In dieses wurde das Widerstandsgefäss eingetaucht.

Auf dem Becherglase befand sich ausserdem ein Tischchen, mit Quecksilbernäpfen versehen, welche die Zuleitung der Drähte nach den übrigen Apparaten vermittelten.

Sowohl in das Wasser wie in das Petroleum des Thermostaten tauchten gut kontrollierte Thermometer.

Ich benutzte als direkte Umgebung des Widerstandsgefässes Petroleum, weil ja bekanntlich [1]) bei grossen Widerständen das Tonminimum im Telephon durch ein gut leitendes Bad beeinflusst werden kann.

Die Temperatur, bei welcher meine sämmtlichen Messungen ausgeführt wurden, ist 18,°o C. Die Wahl derselben soll später motiviert werden.

---

1) Vergl. KOHLRAUSCH. WIED. Ann. 49, 247 (1893).

Ein Chlorcalciumgasregulator hielt dieselbe konstant (innerhalb 0,°1). Dieser Regulator funktionierte während der Versuchszeit ohne irgend welche Störung.

h. Die Ausführung der Verdünnungen.

Ich widme dieser Manipulation ein besonderes Kapittel, weil von derselben für einen sehr grossen Teil das Erhalten zuverlässiger Resultate abhängt. Werden gewisse Vorsichtsmaassregeln nicht beachtet, so können grosse Fehler gemacht werden. Ich werde dieses belegen durch die Besprechung von zwei Arbeiten auf einem naheliegenden Gebiete, welche während des Entstehens der vorliegenden Arbeit erschienen sind.

Bei den Vorversuchen untersuchte ich, ob es möglich sei, die alkoholischen, resp. wässerig alkoholischen Lösungen mit platinierten Elektroden zu messen. Im Grunde verdienen derartige Elektroden den Vorzug über blanke Elektroden, da letztere nur bei grossen Widerständen richtige Resultate geben, welche indess doch mit Fehlern bis zu einigen Prozenten behaftet sein können. Nach KOHLRAUSCH wird der zu befürchtende Fehler nicht über 1 Prozent betragen [1]), wenn das Produkt aus Widerstand und Elektrodenfläche 250 Ohm—cM² erreicht.

Man wird also nur im Notfall mit blanken Elektroden arbeiten, wie es z. B. VAN 'T HOFF und REICHER gethan haben, als sie die Leitfähigkeit der Ameisensäure bestimmten, welche sich in Berührung mit platinierten Elektroden leicht oxydiert. [2])

Bei den Vorversuchen bei 25°. C. stellte sich nun heraus, dass eine alkoholische wässerige KCl Lösung (50 Vol. proz. Alkohol) in Berührung mit dem Platinschwarz der Elektroden eine zeitliche Aenderung ihrer Leitfähigkeit erleidet, wahrscheinlich in Folge der Oxydation des Alkohols, da eine rein wässerige Lösung diese Erscheinung nicht zeigt.

---

1) WIEDEM. Ann. 49. 255.
2) Zeitschr. für phys. Clemie 2.781 (1888). Siehe auch OSTWALD, Ibid. 3.174 ff. (1889)

Ich gebe hier einige der hierauf bezüglichen Beobachtungen:

Lösung [1]) von KCl. (Temperatur 25°)
(Platinierte Elektroden.)

In Wasser		In 50 Vol. proz. Alkohol.	
Zeit	Leitfähigkeit [2])	Zeit	Leitfähigkeit [2])
10U5	2360	10U55	6743
10	2360	11U10	6773
15	2360	20	6804
40	2360	30	6828

Beim Rühren der alkoholischen Flüssigkeit mit den Elektroden fiel die Leitfähigkeit bedeutend herab, ohne indess ihren ursprünglichen Betrag wieder zu erreichen. In der wässerigen Lösung hatte Rühren keinen Einfluss. Ich möchte hier betonen, dass bei allen Vorversuchen, welche bei 25° ausgeführt wurden, die nämliche Erscheinung auftrat.

Da die Aenderung der Leitfähigkeit jedenfalls für einen Teil von der Absorption des Luftsauerstoffs durch das Platinschwarz herrührt, versuchte ich die Elektroden mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff zu beladen, und in dieser Weise zur Messung tauglich zu machen. Nach der Beladung mit H_2 wurden die Elektroden längere zeit ausgewässert. Wie folgende Tabelle zeigt, gelang dieses nicht, sodass man wohl schliessen darf, dass auch der Sauerstoff der Luft, welche in der Flussigkeit gelöst ist, sich bei der Oxydation beteiligt.

Lösung [1]) von KCl (Temperatur 25°)
(mit H_2 beladene platinierte Elektroden).

In Wasser.		In 50 Vol. proz. Alkokol.	
Zeit	Leitfähigkeit [2])	Zeit	Leitfähigkeit [2])
2.U0	540	2.U40	1543
5	540	45	1548
10	540	50	1553
25	540	3U5	1560

Auch in diesem Falle fiel die Leitfahigkeit in der alkoholischen

1) Konzentration nicht genau bekannt.
2) In willkürlichen Einheiten.

Lösung beim Rühren bedeutend hinab, während im Wasser das Rühren keine Aenderung zu Folge hatte.

Da also die Beladung mit Wasserstoff eine wesentliche Verbesserung nicht giebt, so sah ich bei den weiteren Versuchen von dieser Arbeitsmethode ab.

Auf Grund folgender Ueberlegung versuchte ich nun ob vielleicht bei einer niedrigeren Temperatur (18.°0) die beschriebene Störung nicht eintrat.

Bekanntlich ändern sich Reaktionsgeschwindigkeiten sehr bedeutend mit der Temperatur. Im allgemeinen lässt sich sagen, dass bei nicht zu hohen Temperaturen eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 10° Temperaturerhöhung eintritt. [1])

Wo es sich hier wahrscheinlich um eine Oxydation des Alkohols handelt, war bei 18° eine bedeutend geringere Geschwindigkeit der Oxydation zu erwarten, als bei 25°, d. h. wenn man die Elektroden nicht zu lange mit der Flüssigkeit in Berührung liess, konnte ein Ausbleiben der beschriebenen Störung vermutet werden.

Der Versuch bestätigte diese Vermutung aufs Deutlichste. Bei 18° blieb auch in alkoholischer Lösung die Leitfähigkeit unverändert. Somit war 18° eine Temperatur, welche sich zur Ausführung der Messungen eignete.

Da KOHLRAUSCH seine Bestimmungen in wässeriger Lösung bei dieser Temperatur ausgeführt hat, lassen sich meine Versuchsdaten mit denjenigen K^s. direkt vergleichen. Das nämliche ist der Fall mit LENZ's Versuchen, welche ebenfalls bei 18° ausgeführt worden sind.

Auf alle Fälle wollte ich indess vermeiden, die platinierten Elektroden länger als notwendig war, mit der zu messenden Flüssigkeit in Berührung zu lassen.

Darum ist das von OSTWALD und seinen Schülern bei wässerigen Lösungen befolgte Verdünnungsverfahren hier unzulässig. Sollen nach

---

1) Siehe VAN 'T HOFF-COHEN, Studien zur chem. Dynamik. (1896) Seite 128 ff.

diesem Verfahren z. B. die Leitfähigkeiten von $\frac{1}{64}$, $\frac{1}{128}$, $\frac{1}{256}$. . . . $\frac{1}{4096}$ N. KI bestimmt werden, so werden die successiven Verdünnungen in dem Widerstandsgefäss mit geeigneten Pipetten in der Weise ausgeführt, dass ein gewisses Quantum der Lösung mit der einen Pipette entfernt, und durch dat nämliche Quantum vorgewärmten Wassers aus der andern Pipette ersetzt wird.

Es bleibt somit ein gewisser Theil der Lösung während der ganzen Versuchsreihe mit den Elektroden in Berührung. Nicht nur sollte dieses vermieden werden, sondern noch eine zweite Ursache zu groben Fehlern war zu umgehen.

Wird nämlich bei den OSTWALDschen Verdünnungsverfahren dem Widerstandsgefäss eine Pipette der Lösung entnommen, und durch vorgewärmtes Wasser ersetzt, so macht man, wenn sich während des Aushebens und Einstellens der Flüssigkeit auf die Marke der Pipette die Lösung (resp. das Wasser) abkühlt, keinen grossen Fehler, wenn auch die Zimmertemperatur niedriger ist als diejenige des Thermostaten. Je schneller man arbeiteit, d. h. je genauer die Temperatur der Flüssigkeiten in den Pipetten gleich derjenigen des Thermostaten bleibt, umso geringer wird natürlicherweise der Fehler sein.

Beim Aethylalkohol ist dem nun anders. Dieser hat einen rund 20 Mal grösseren Ausdehnungskoëffizienten als das Wasser, sodass geringe Temperaturschwankungen während des Einstellens auf die Pipettenmarke zu groben Fehlern in den Verdünnungen Anlass geben können.

Ehe ich nun zur Beschreibung der von mir befolgten Methode übergehe, welche die beiden genannten Fehler (längere Berührung der Elektroden mit der zu messenden Flüssigkeit und Verdünnungsfehler) umgeht, will ich an zwei Arbeiten der neuesten Litteratur auf naheliegendem Gebiete zeigen, zu welch falschen Ergebnissen dieselben führen können.

Es sind dieses die Arbeiten von G. CARRARA und diejenige von

ZELINSKY und S. KRAPIWIN, welche sich beide mit der Bestimmung der Leitfähigkeit von in absolutem Methylalkohol gelösten Substanzen befassen, und sich, was die untersuchten Substanzen betrifft, in Einzelheiten decken, wodurch man sie sofort mit einander vergleichen kann. [1])

CARRARA scheint die nötige Sorgfalt auf die Herstellung der successiven Verdünningen verwendet zu haben [2])

Jede Verdünnung wurde bei konstanter Temperatur für sich bereitet, ausgehend von einer bestimmten, durch direkte Wägung hergestellten Lösung.

Die Elektroden wurden nach jeder Bestimmung mit dem reinen Lösungsmittel (CH_3 OH) abgewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

ZELINSKY und KRAPIWIN dagegen, machen in Gegensatz zu CARRARA, nicht einmal darauf anfmerksam, dass man, mit Hinsicht auf den grossen Ausdehnungskoëffizienten des Methylalkohols, gewisse Vorsichtsmaassregeln zu treffen hat, sondern arbeiten einfach nach der OSTWALDschen Verdünnungsmethode, wie bei wässerigen Lösungen. Sie lassen also auch die Elektroden fortwährend mit der Lösung in Berührung.

Zur Beurteilung der grossen Differenzen zwischen CARRARA's und ZELINSKY und KRAPIWIN's numerischen Ergebnissen setzte ich hier einige Tabellen her, welche bei 25° die molekularen Leitfähigkeiten einiger in beiden Arbeiten untersuchten Substanzen wiedergeben. Da indess nicht weniger als neun Stoffe vorliegen, welche in *beiden* Arbeiten zur Untersuchung gelangten, so gebe ich zur Raumersparniss nur die Zahlen für einige willkürlich herausgegriffene Substanzen. Ausserdem füge ich die Differenz in Prozenten hinzu.

---

1) CARRARA. Gazetta Chimica Italiana t XXVI parte I (1896). ZELINSKY und KRAPIWIN, Zeitschr. für phys. Chemie. XXI 35. (1896).

2) Separatabdruck der zitierten Arbeit, Seite 7 ff.

TABELLE 1.

KI in absolutem Methylalkohol (25°)

V	μ (C[1])	μ (Z. u. K.)	Differenz in %
16	68.1	69.2	1.5
32	74.4	76.4	3.
64	79.7	82.5	3.5
128	84.7	88.7	5.
256	88.2	93.9	6.5
512	90.8	98.2	8.
1024	93.0	102.2	9.

TABELLE 2.

NH_4 Br. in absolutem Methylalkohol (25°)

V	μ (C.)	μ (Z. u. K.)	Differenz in %
16	64.2	65.4	1.5
32	71.0	72.1	1.5
64	77.3	79.6	3.
128	82.4	85.8	4.
256	86.6	90.9	4.5
512	91.0	95.0	4.5
1024	93.4	98.2	5.

TABELLE 3.

$(CH_3)_4$ NI in absolutem Methylalkohol (25°).

V	μ (C.)	μ (Z. u. K.)	Differenz in %
128	91.3	94.1	3.
256	97.4	101.2	3.8
512	103.4	106.9	3.5
1024	106.5	111.8	5.
2048	110.6	115.5	4.8

Die übrigen Tabellen der betreffenden Arbeiten sind Bestätigungen der hier wiedergegebenen. Man kann somit sagen, dass die genannten Untersuchungen unter sich Abweichungen von vielen Prozenten aufweisen. ZELINSKY und KRAPIWIN führen keine Doppel-

[1]) Mittel aus zwei Versuchsreihen. Vergleiche folgende Seite.

bestimmungen an. CARRARA thut dieses bei manchen Substanzen; man kann aus diesen Zahlen schliessen, in wiefern noch andere Fehlerquellen in seiner Arbeitsmethode vorhanden sind. Ich gebe zunächst seine Daten, welche sodann näher erörtert werden sollen.

TABELLE 4.

KBr. in absolutem Methylalkohol (25°).

	I	II	
V	μ	μ	Differenz in %
16	60.7	60.7	—
32	67.3	68.2	1.
64	73.1	74.6	2.
128	77.8	79.5	2.
256	84.9	83.6	−1.5

TABELLE 5.

KI in absolutem Methylalkohol (25°).

	I.	II.	
V	μ	μ	Differenz in %
16	67.4	68.8	2.
32	73.8	75.0	1.5
64	79.5	80.2	0.9
128	84.4	84.9	0.6
256	88.4	88.0	0.5
512	91.0	90.6	0.5
1024	92.2	93.9	2.

Da nun CARRARA bei 25° arbeitete, so glaube ich, dass ein Teil der vorhandenen Differenzen der Wirkung der platinierten Elektroden auf den Alkohol zuzuschreiben ist. Wie wir auf Seite 30 gesehen haben, ist diese schon bei Aethylalkohol-Wassergemischen nicht unbedeutend bei 25°.

Während also CARRARA den Fehler, von der Ausdehnung des Alkohols während der Darstellung der successiven Verdünnungen herrührend, vermieden zu haben scheint, blieb der andere Fehler, die Einwirkung des Platinschwarzes bei 25°, bestehen.

Als die genannten Abhandlungen zu meiner Kenntniss gelangten, war ein sehr grosser Teil dieser Arbeit schon vollendet; es liessen sich die erwähnten Abweichungen aber durch die von mir gemachten Erfahrungen erklären.

Ich beschreibe nun die von mir befolgte Verdünnungsmethode in Einzelheiten und wähle als Beispiel den Fall, wo KI in 60 Vol. proz. Alkohol von $^1/_{64}$ N. u. s. w. gemessen werden soll.

Ich bereitete in der früher [1]) beschriebenen Weise einen Liter 60 Proz. Alkohols und durch direkte Abwägung 100 cc $^1/_{64}$ N. KI in diesem Alkohol (bei 15° im Thermostaten).

Sodann wurde ein kleinerer (etwa 250 cc. fassender) Kolben mit dem 60 Proz. Alkohol beschickt, und neben den Messkolben, welcher die $^1/_{64}$ N. Lösung enthielt, aufgestellt.

Sobald beide die Temperatur der Umgebung angenommen hatten (was nach etwa einer Stunde statt fand) wurden der Lösung mit der Pipette 2 × 10 cc. entnommen, welche in das reine und trockne Widerstandsgefäss pipettiert wurden.

Inzwischen waren die Elektroden mit Wasser fünf bis sechs Mal abgewaschen [2]) und bei 100° im Dampftrockenschrank getrocknet.

Ich tauchte dieselben nun nach kurzer Abkühlung in die Lösung des Widerstandsgefässes, wärmte dieses während einiger Minuten in dem Thermostaten (Wasser) auf die Versuchstemperatur (18°) an, und setzte sodann das Gefäss in das Petroleumbad.

Gleich darauf erfolgte, nach Rührung mit den Elektroden und Ablesen der Temperatur, die Messung, welcher nach einigen Minuten, nach abermaligem Rühren und Ablesen, eine zweite folgte.

Nun spülte ich die Elektroden wieder mit Wasser ab, legte sie in den Trockenschrank und schritt zur Bereitung der nächsten Verdünnung $^1/_{128}$ N.

---

1) Siehe Seite 22.

2) Wo hier und ferner van Wasser die Rede ist, wird stets das reinste, zu den elektrischen Messungen benutzte, gemeint.

Das Widerstandsgefäss wurde mit einem reinen Leinentuch getrock. net, und 10 cc. $^1/_{64}$ N. KI in dasselbe hinein gegeben. Nun spülte ich die Pipette mit 60 Proz. Alkohol dreimal aus, und pipettierte 10 cc. dieses Alkohols ebenfalls in das Widerstandsgefäss. Mit den inzwischen getrockneten Elektroden wurde 20 Mal gerührt, und nun mit dem Apparat weiter verfahren, wie soeben bei $^1/_{64}$ N. angegeben ist.

Die Pipette stellte ich in einen Halter (siehe Fig. 7), sodass ihre Spitze in einem Becherglase auf BRUNNSCHER Watte stand, welche öfters erneuert wurde.

Verschiedene Kontrollmessungen lieferten das Resultat, dass Verdünnungsfehler in Folge von Temperaturunterschieden zwischen Lösung ($\frac{1}{64}$ N.) und Lösungsmittel (60 Proz. Alkohol) nicht nachweisbar waren.

Aenderungen in der Leitfähigkeit während des Messens, oder bei längerem Verweilen des Widerstandsgefässes in dem Thermostaten, habe ich niemals beobachten können.

Das hier befolgte Verfahren für alkoholische, resp. alkoholisch-wässerige Lösungen (bei 18°.0) ist somit, was die Sicherkeit der Ausführung anbetrifft, demjenigen für wässerige Lösungen vollständig an die Seite zu stellen.

IV. Messungen.

Im Folgenden gebe ich die numerischen Werte der definitiven Messungen.

Zur Orientierung führte ich einige Messungen in absolutem Alkohol aus (mit KI), welche auch VÖLLMER [1]) gemacht hat.

Die Konstante des Widerstandsgefässes war mit $^1/_{100}$ N. KCl bestimmt und hatte sich auf 99.9 ergeben.

Ich fand [2])

---

1) WIEDEM. Ann 52. 340 (1894).
2) Siehe über die Bedeutung der Buchstaben Seite 27.

LANE LIBRARY. STANFORD UNIVERSITY

TABELLE 6.

$V = 269.614$,

W	a	$\frac{V}{W}\frac{a}{b}$	$\mu = k\frac{V}{W}\frac{a}{b}$	VÖLLMER.
700	456	0.3227	32.2	32.25
1000	545			

Somit gute Uebereinstimming.

Ich führte stets Doppelbestimmungen aus, d. h. bereitete stets zweimal die betreffenden Alkoholwassergemische, stellte daraus eine $^1/_{64}$ N. Lösung des betreffenden Salzes dar, und bereitete mit den Pipetten in der beschriebenen Weise die weiteren Verdünnungen.

Manchmal wurden drei unabhängige Versuchsreihen angestellt, sodann auch gewisse Verdünnungen durch direkte Abwägung (1 Liter) bereitet. Die Leitfähigkeit des Lösungsmittels wurde für sich ermittelt und, nach ARRHENIUS' und KOHLRAUSCH' Vorgehen in Abzug gebracht, wie es ja bei Neutralsalzen erlaubt ist.

Die Leitfähigkeit des absoluten Alkohols bei 18° war 1.5×10^{-11}.

Wie weit die Genauigkeit in unabhängigen Versuchsreihen geht, beim Innehalten der oben genannten Vorsichtsmaasregeln, ersieht sich aus den nachstehenden Tabellen.

Die Abweichungen, wie sie hier vorkommen und welche sich auch bei vorsichtiger Arbeit stets finden, sind nicht immer auf bestimmte Ursachen zurückzuführen. Sie finden sich ausserdem in der Litteratur sogar in den sorgfältigsten Arbeiten, wie folgende Tabelle, welche den Messungen von KOHLRAUSCH entnommen ist, belegen kann.

TABELLE 7.

KI bei 18°			KCl bei 18°			KNO_3 bei 18°		
	I	II		I	II		I	II
V	μ	μ	V	μ	μ	V	μ	μ
1	97.6	96.8	1	91.1	91.9	1	75.2	75.4
2	99.4	99.7	2	94.2	95.8	2	83.9	83.6

u. s. w.

Für allgemeine Schlussfolgerungen sind dergleiche Abweichungen in den meisten Fallen unbedenklich.

Nachstehende Tabellen enthalten meine Ergebnisse:

TABELLE 8.

KI in 100 Vol. proz. Alkohol (18°)

	I	II	III	Mittel
V	μ	μ	μ	μ
64	26.1	26.1	26.0	26.1
128	29.2	29.2	—	29.2
256	31.9	31.8	31.8	31.8
512	34.4	34.8	34.4	34.4
1024	36.0	36.0	36.1	36.0
2048	36.3	—	36.4	36.3

VÖLLMER und ich fanden für V = 269.6 μ = 32.2 (Vergl. Seite 38).

TABELLE 9.

KI in 80 Vol. proz. Alkohol (18°)

	I	II	Mittel
V	μ	μ	μ
64	30.9	30.8	30.9
128	32.2	32.2	32.2
256	33.3	33.1	33.2
512	—	34.1	34.1
1024	34.4	34.7	34.5
2048	35.0	35.0	35.0

TABELLE 10.

KI in 60 Vol. proz. Alkohol (18°)

	I	II	Mittel
V	μ	μ	μ
64	34.5	34.5	34.5
128	35.6	35.4	35.5
256	36.2	35.8	36.0
512	36.8	36.6	36.7
1024	37.2	—	37.2
2048	37.7	—	37.7

TABELLE 11.

KI in 40 Vol. proz. Alkohol (18°)

	I	II	Mittel
V	μ	μ	μ
64	42.5	42.5	42.5
128	43.4	43.5	43.5
256	—	43.7	43.7
512	44.2	44.3	44.3
1024	44.7	44.6	44.7
2048	45.0	—	45.0

TABELLE 12.

KI in 20 Vol. proz. Alkohol (18°)

	I.	II.	Mittel
V	μ	μ	μ
128	66.4	66.1	66.2
256	66.5	66.8	66.7
512	67.5	67.5	67.5
1024	68.4	68.4	68.4
2048	69.2	69.3	69.3
4096	69.5	—	69.5

TABELLE 13.

KI in Wasser (18°)

	I.	II.	Mittel
V	μ	μ	μ
64	113.8	113.9	113.9
128	116.3	116.2	116.3
256	117.9	117.8	117.9
512	119.5	119.6	119.6
1024	120.2	120.3	120.3
2048	121.4	121.4	121.4

Zur besseren Uebersicht des Ganges der Versuche, gebe ich hier erst eine Diskussion der erhaltenen Daten, welcher sich indess an manchen Stellen neue Versuche anreihen werden. Diese Versuche wurden ausgeführt zur näheren Bestätigung der bei der Diskussion gemachten Schlussfolgerungen.

V. Diskussion der bis dahin in dieser Arbeit erhaltenen Resultate.

Die am IK bei 18° gewonnenen Resultate (Tabelle 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13) sind in der Tabelle 14ª übersichtlich zusammengestellt [1]).

TABELLE 14ª

μ von KI in Alkohol-Wassergemischen (bei 18°).

V	100 % Alk.	99 %	80 %	60 %	40 %	20 %	0 %
64	26.1	26.9	30.9	34.5	42.5	—	113.9
128	29.2	29.9	32.2	35.5	43.5	66.2	116.3
256	31.8	32.2	33.2	36.0	43.7	66.7	117.9
512	34.4	34.2	34.1	36.7	44.3	67.5	119.6
1024	36.0	35.4	34.5	37.2	44.7	68.4	120.3
2048	36.3	36.1 ?	35.0	37.7	45.0	69.3	121.2
4096	—	—	—	—	—	69.5	121.4
	—	—	—	—	—	—	—

Im Allgemeinen nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit der zugesetzten Wassermenge stark zu, wie dieses im Voraus zu erwarten war. Beachten wir indess die Zahlen für 100 und 80 Proz. Alkohol etwas näher.

TABELLE 14ᵇ

	100 % Alk.	80 % Alk.
V	μ	μ
64	26.1	30.9
128	29.2	32.2
256	31.8	33.2
512	34.4	34.1
1024	36.0	34.5
2048	36.3	35.0

Es ergiebt sich hier (Tab. 14ᵇ) *das interessante Resultat, dass während bis zu Verdünnungen von* 1 *Grammmolekel auf* 256 *Liter die Leitfähigkeit in absolutem Alkohol kleiner ist als diejenige in* 80 *prozentigem, bei*

1) Man siehe vorläufig von der Kolumne 99% Alk. ab, die sogleich zur Rede kommen wird.

$V = 512$ *die Leitfähigkeiten etwa dieselben sind, und bei grösseren Verdünnungen das Verhalten umkehrt.*

So sehen wir, dass bei V = 1024 und 2048 eine Lösung von KI in absolutem Alkohol ein grösseres Leitvermögen besitzt, als eine in 80-prozentigem. Da ich mich von dem Vorhandensein dieser auf den ersten Blick überraschenden Thatsache näher überzeugen wollte, so stellte ich mir einerseits durch direkte Abwägung eine $\frac{1}{512}$ N. Lösung (1 Liter) von KI in 100% und 80% Alkohol her, welche sofort nach einander [1]) in demselben Gefäss gemessen wurden.

So wurde gefunden

TABELLE 15.

KI $\frac{1}{512}$ N. durch direkte Wägung.

In 100% Alk.	In 80% Alk.
μ	μ
34.3	34.2

das sind also innerhalb der Versuchsfehler die nämlichen Werte als früher.

Ausserdem aber stellte ich mir die Frage, ob ein derartiges Verhalten auch bei andern Alkoholkonzentrationen vorläge.

Um diese Frage zu entscheiden bereitete ich mir in zwei unabhängigen Versuchsreihen die betreffenden Jodkaliumlösungen in 99 Vol. prozentigem Alkohol. Nachstehende Tabelle enthält die Versuchsdaten.

TABELLE 16.

IK in 99 Vol. proz. Alkohol (18°)

	I	II	Mittel
V	μ	μ	μ
64	27.0	27.0	27.0
128	29.9	29.9	29.9
256	32.2	—	32.2
512	34.1	34.2	34.2
1024	35.4	—	35.4
2048	36.1 (?)	—	36.1 (?) [2])

Wir sehen also, dass auch bei 99-prozentigem Alkohol dasselbe

1) Um etwaigen geringen Aenderungen der Konstante vorzubeugen.

2) Von dieser Bestimmung bin ich nicht ganz sicher und setze somit ein Fragezeichen hinzu.

Verhalten eintritt. Wo es sich um Lösungen handelt, welche konzentrierter sind als $^1/_{512}$ N., da ist die Leitfähigkeit im absolutem Alkohol kleiner als in der 99 % Lösung, während oberhalb V 512 dieses Verhalten umkehrt.

Das hier konstatierte Faktum ist im Widerspruch mit der Auffassung, dass ein Wasserzusatz zu einer Lösung in Aethylalkohol eine Zunahme der Leitfähigkeit zu Folge hat. In Lösungen von gewisser Verdünnung kann solches bei einem bestimmten Alkoholgehalt der Fall sein, während dann in verdünnteren Lösungen Wasserzusatz eine Verminderung zur Folge haben kann.

KERLER [1]) sagt: „Ein Zusatz von wenig Wasser erhöht die molekulare Leitfähigkeit aethylalkoholischer Salzlösungen sehr wenig."

So fand er z. B.:

TABELLE 17.

LiCl (25°)

In 100 % Alkohol	
v	μ
17.1	14.0
In 97.5 % Alkohol	
v	μ
17.6	15.8
In 95 % Alkohol	
v	μ
18.1	17.2

Die Konzentrationen sind hier und bei den übrigen Salzen, welche er untersucht hat, so gross, dass sich aus den Zahlen nicht viel ersehen lässt.

Ich weise noch darauf hin, dass gewisse Lösungen in Aethylalkohol sich also dem Betragen der methylalkoholischen Lösungen anschliessen.

Sowohl KERLER,[1]) CARRARA,[2]) ZELINSKY und KRAPIWIN,[2]) finden dass *stets* in *allen* Konzentrationen ein Wasserzusatz die molekulare Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung herabsetzt.

---

1) Inauguraldissertation Erlangen 1894.

2) Siehe Seite 33.

So giebt CARRARA für Salzsäure folgende Daten:

TABELLE 18.

HCl bei 25°.

CH_3OH + % H_2O	V	μ
0.1	9.26	84.2
1.17	9.16	63.8
2.15	9.23	62.9

Wir kommen also auf Grund des Vorangegangenen zu folgendem Schluss: *Wird in einer aethylalkoholischen Lösung von Iodkalium ein Teil des Alkohols durch Wasser ersetzt, so kann hierdurch die molekulare Leitfähigkeit der Lösung erhöht oder erniedrigt werden; es ist dieses abhängig von der Konzentration des Salzes und des Alkohols in der ursprünglichen Lösung.* [1])

Ausführlichere Versuche müssen zeigen, ob dieses auch bei anderen Körpern der Fall ist.

Um nun über weitere Fragen, die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen betreffend, Aufschluss zu erlangen, wollen wir das Material, welches in Tabelle 14[a] zusammengestellt ist, von einer anderen Seite näher betrachten.

LENZ hat in seiner Arbeit [2]) den Widerstand von $^1/_2$ N., $^1/_4$ N. und $^1/_8$ N. KI in Alkohol-Wassergemischen gemessen, deren Alkoholgehalt zwischen 0 Vol. Proz. und 75 Vol. Proz. lag.

Er giebt in seiner Arbeit einfach den gemessenen Widerstand der Lösungen in S. E.; der Begriff der molekularen Leitfähigkeit hatte sich zu jener Zeit noch nicht entwickelt.

Die Widerstände der KI Lösungen wurden, einer leichteren Vergleichung wegen, so umgerechnet, dass die Widerstände der wässerigeren Lösungen gleich 100 gesetzt, und die der aequivalenten Alkoholwassergemische in dieser Einheit ausgedrückt wurden.

1) Man beachte, dass bei Gehalten von etwa 80% an die Erniedrigung nicht mehr eintritt. Die Grenze wäre durch weitere Versuche näher zu ermitteln.

2) Vergl. Seite 11.

Die auf solche Weise erhaltenen relativen Widerstände wurden dann auf runde Zahlen des Alkoholgehalts umgerechnet (durch lineare Interpolation). Tabelle 19 enthalt die Ergebnisse von LENZ.

TABELLE 19.

Widerstände KI in Alkoholwassergemischen (18°) nach LENZ.

% Alk.	$V = 2$	$V = 4$	$V = 8$
0	100	100	100
5	113	116	114
10	130	134	132
15	146	152	150
20	165	172	171
25	186	195	197
30	207	218	222
35	228	239	243
40	249	259	263
45	268	278	282
50	286	295	300
55	306	319	321
60	326	339	339
65	348	358	356
70	370	378	374

Die nahezu gleichen Zahlenwerte jeder horizontalen Reihe zeigen, dass für Lösungen von gleichem Alkoholgehalt die relativen Widerstände einander nahe gleich sind. LENZ leitete hieraus den folgenden Satz ab:

„Der Einfluss des Alkoholgehaltes auf den Widerstand einer Iodkaliumlösung ist von der Konzentration derselben fast unabhängig."

Er bemerkt noch dazu: „Für sehr schwache Lösungen ($^1/_4$ und $^1/_8$ N.) scheint das soeben ausgesprochene Gesetz sehr nahezu strenge zu sein; für stärkere, z. B. für solche von $^1/_2$ Mol., ist es dagegen weniger streng."

Ich habe nun die Zahlen, welche meine Versuchsergebnisse zum Ausdruck bringen (Tabelle 14[a]) so umgerechnet, dass die molekulare

Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen in den verschiedenen Konzentrationen (V = 64 .... 2048) stets = 100 gesetzt worden ist. (Tabelle 20).

TABELLE 20.

μ von KI bei 18°. Der Wert von μ in wässeriger Lösung stets = 100.

% Alk.	V 2	V 4	V 8	V 64	V 128	V 256	V 512	V 1000	V 1024	V 2048	V 4096	V 10000
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
20	60.6	58.1	58.1	–	56.9	56.6	56.5	–	56.8	57.1	57.2	
40	40	38.6	38.0	37.3	37.4	37.0	37.0	37.4	37.1	37.1	–	39.0
60	30.6	29.5	29.5	30.2	30.5	30.5	30.7	–	30.9	31.1	–	
80				27.1	27.7	28.1	28.5	–	28.6	28.8	–	
99				23.7	25.7	27.4	28.5	–	29.5	29.4	–	
100				23	25.1	27	28.8	–	29.9	30.0	–	
	LENZ.			COHEN.								

In diesem Maass sind dann die molekularen Leitfähigkeiten der betreffenden alkoholisch-wässerigen Lösungen ausgedrückt worden. Ausserdem sind die betreffenden Werte für V 2, 4, 8, welche aus LENZ' Arbeit berechnet worden sind, ebenfalls in der Tabelle verzeichnet.

Die horizontalen Reihen weisen im Allgemeinen eine deutliche Konstanz auf. Ich habe übrigens schon auf Seite 14 darauf hingewiesen, dass gewisse Regelmässigkeiten (Gesetze) wahrscheinlich in verdünnteren Lösungen deutlicher zum Ausdruck kommen werden als in konzentrierteren. Man denke hierbei nur an das Verhalten der Gase im verdünnten, resp. komprimierten Zustand.

Wie Tabelle 20 bis V = 2048 zeigt, bleiben die Zahlen in jeder horizontalen Reihe über ein Verdünnungsintervall 1 : 1000 konstant. [1])

1) Weiter unten wird sich zeigen, das dieses sogar für ein Verdünnungsintervall 1 : 5000 der Fall ist.

Ich untersuchte nun in wiefern das hier waltende Gesetz, welches wir später präzisieren wollen, auch für andere Substanzen giltig wäre, und suchte in der Litteratur nach, ob vielleicht Versuche vorhanden wären, welche Belegdaten liefern könnten.

Ich fand dieselben in der Arbeit von WAKEMAN, welcher die Leitfähigkeit von NaCl, IK, KCl, HCl, (zu anderen Zwecken) und von einer Reihe organischer Säuren in Alkohol-Wassergemischen von 0—50 % gemessen hat. WAKEMAN's Versuche gelten sämmtliche für 25°.

Ich habe nun die in dieser Arbeit erhaltenen Zahlen einer derartigen Rechnung unterworfen, wie sie an meinem Material ausgeführt worden ist.

Die Leitfähigkeit der betreffenden Substanzen in Wasser bei 25° ist den Tabellen von OSTWALD entnommen. Wo Bestimmungen von OSTWALD und WALDEN [1]) vorlagen, habe ich das Mittel der betreffenden Zahlen genommen. Die molekulare Leitfähigkeit in den wässerigen Lösungen ist wieder stets - 100 gesetzt worden, während dann die molekularen Leitfähigkeiten der alkoholisch-wässerigen Lösungen in diesem Maass als Einheit ausgedrückt worden sind.

In dieser Weise ist für das IK (bei 25°) die Tabelle 21 entsfanden; für KCl, Tabelle 22; für NaCl, Tabelle 23; für die Salzsäure Tabelle 24.

TABELLE 21.

IK bei 25° (WAKEMAN Z. f. ph. Chem. XI.49)

% Alk.	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100	100	100
10	73	72	72
20	57	57	57
30	46.7	47	47
40	40	40	40
50	35	35	35

1) Lehrbuch der Allgemeinen Chemie II (2e Auflage 1893) 722—772.

TABELLE 22.

ClK bei 25° (WAKEMAN Z. f. ph. Chem. XI.49).

% Alkohol.	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100.	100.	100.
10	73.5	73.	72.4
20	57.4	57.	57.
30	46.7	47.1	47.1
40	39.5	40.1	40.
50	34.8	34.8	34.8

TABELLE 23.

NaCl bei 25° (WAKEMAN Z. f. ph. Chem. XI.49).

% Alkohol.	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100	100	100
10	75.7	75.7	74.6
20	59.2	59.5	59.1
30	49.2	49.2	49.2
40	42.5	42.3	42.5
50	37.4	37.3	37.8

TABELLE 24.

HCl bei 25° (WAKEMAN Z. f. ph. Chem. XI.49).

% Alkohol.	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100	100	100
10	75.1	74.1	73.2
20	60.6	60.0	59.3
30	48.1	47.9	47.3
40	39.8	39.6	39.2
50	32.0	31.6	31.5

Ich habe nun erstens noch die Grenzen meiner Versuche erweitert, indem ich die Leitfähigkeit einer Iodkaliumlösung in 20% Alkohol untersuchte, deren $V = 4096$, und zweitens eine solche in 40% Alkohol, deren V 10.000.

Die erhaltenen Daten, in der angegebenen Weise umgerechnet, sind in Tabelle 20 mit einem Kreise eingetragen.

Ich untersuchte nun weiter noch ein Salz einer organischen Säure, welches auch stark dissociiert ist in $^1/_{64}$ N. Lösung. Ich wählte Natriumacetat.

Es wurde in 50 Vol. Proz. Alkohol untersucht und bei derselben Temperatur (18°) in Wasser.

So fand ich:

TABELLE 25.

Essigsaures Natron bei 18°.

	In 50% Alk.	In Wasser.
V	μ	μ
64	24.4	—
128	25.4	69.9
256	26.0	71.0
512	26.8	72.6
1024	27.2	74.0

Rechnen wir diese Werte in der früher angegebenen Weise um, so entsteht Tabelle 26.

TABELLE 26.

Essigsaures Natron bei 18°.

% Alkohol.	$V = 128$	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
50	36.3	36.6	36.9	36.7

Auch hier bleibt das Verhältniss zwischen der molekularen Leitfähigkeit der wässerigen und alkoholischen Lösungen bei allen Verdünnungen konstant.

Die bis dahin besprochenen Substanzen sind in wässeriger Lösung schon bei ziemlich grossen Konzentrationen stark dissociiert.

Wie ist es nun bei den schwach dissociierten Stoffen?

Wählen wir als Beispiel die Essigsäure, so ist es möglich aus WAKEMAN's Versuchen unter Herzuziehung von OSTWALD's Bestimmungen der Leitfähigkeit dieser Säure in wässeriger Lösung bei 25° [1]) das uns hier interessierende Verhältniss zu berechnen.

Ich habe diese Rechnung ausgeführt und gebe das Resultat in Tabelle 27.

TABELLE 27.

Essigsäure bei 25° (Ber. nach WAKEMAN Z. f. ph. Chem. XI.49).

% Alkohol.	$V = 128$	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100	100	100	100
10	58.5	59.7	62.1	60.0
20	43.2	42.6	43.2	43.8
30	29.3	28.5	28.8	27.4
40	21.36	18.1	18.1	16.7
50	11.36	11.03	10.96	10.3

Die Konstanz der betreffenden Werte in derselben Horizontalreihe ist nicht überall befriedigend; bei 40 und 50 % Alkohol findet man einen Gang in den Werten, welcher bei hohen Verdünnungen die Konstante stark herunterdrückt.

Wenn ich mich hier auf WAKEMAN's Zahlen stütze, so ist es nur zur ersten Orientierung. Von vielen seiner Zahlen dürfte man nicht sehr sicher sein. Diese Auffassung stützt sich auf folgende Ueberlegungen:

Erstens haben meine eigenen Untersuchungen (Siehe Seite 29 ff.) mir gezeigt, dass die Leitfähigkeit (sogar von Neutralsalzen) in Alkohol-Wassergemischen, unter dem Einfluss platinierter Elektroden bei 25° eine zeitliche Aenderung erfährt, also die Messungen unsicher macht.

1) Zeitschr. für phys. Chemie 3. 174. 1889.

WAKEMAN giebt nirgends Doppelbestimmungen, so dass man nicht weiss, in wiefern seine Werte durch diese Ursache gestört worden sind.

Die Störungen durch die platinierten Elektroden werden bei organischen Säuren selbst in wässeriger Lösung sehr deutlich, wie OSTWALD in seiner Arbeit, Zeitschrift für phys. Chemie 3, 174, 241 (1889) gezeigt hat.

Es ist darum bedenklich zu nennen, wenn WAKEMAN seine Versuche mit diesen Säuren in Alkohol-Wassergemischen mit dergleichen Elektroden angestellt hat.

Eine weitere Schwierigkeit, welche es unumgänglich nötig macht, die von WAKEMAN für organische Säuren bestimmten Zahlen durch neue Versuche sicher zu stellen, liegt in dem Faktum, dass er nirgends angiebt, in welcher Weise er bei diesen Substanzen die Leitfähigkeit des Lösungsmittels in Rechnung gebracht hat.

Bei Neutralsalzen wird dieselbe einfach in Abzug gebracht, bei Säuren und Basen ist dieses ohne Weiteres nicht statthaft.

OSTWALD schlägt vor, gar keine Korrektur in dieser Richtung anzubringen oder auch die Hälfte der Leitfähigkeit des Lösungsmittels.

Jedenfalls wird bei hohen Verdünnungen die Berücksichtigung der Korrektur eine Veränderung von 1 bis mehrere Prozente in der Leitfähigkeit bringen können, und da dieser Prozentsatz in wässeriger und alkoholisch-wässeriger Lösung verschieden sein dürfte, kann man einen Einfluss auf die Werte in jeder Horizontalreihe der Tabelle 27 erwarten.

Ich finde ausserdem in WAKEMANS Arbeit nirgends eine Angabe über die Kontrolle auf Reinheit der von ihm verwendeten Stoffe. Die Leitfähigkeit in wässeriger Lösung, welche eventuell zur Kontrolle hätte dienen können, wurde nicht direkt von ihm an seinen Materialien bestimmt, sondern er benutzte die Zahlen, welche OSTWALD früher erhalten hatte.

Ueberlegt man sich, wie schwer es manchmal ist, organischen Substanzen Beimischungen zu entziehen, so scheint es mir gerecht-

fertigt, wenn man Angaben, in welchen von einer speziellen Reindarstellung nicht die Rede ist, keinen zu grossen Wert beilegt.

Ich gebe hier indess noch einige Tabellen, welche aus WAKEMAN's Arbeit berechnet worden sind, und gedenke bei der Fortsetzung dieser Arbeit einige der von ihm gemessenen Substanzen einer neuen Messung zu unterziehen, nachdem auf deren Reindarstellung die nötige Sorgfalt verwendet worden ist.

TABELLE 28.

Monobromessigsäure bei 25°. (Ber. nach WAKEMAN Z. f. ph. Chem. XI. 49).

Vol % Alk.	$V = 128$	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
0	100	100	100	100
10	64.0	64.5	65.2	66.6
20	45.4	46.2	47.0	48.6
30	30.2	31.0	32.0	34.1
40	20.6	21.3	22.2	23.6
50	13.3	13.9	14.8	16.0

TABELLE 29.

Trichloressigsäure bei 25°. (Berechnet nach WAKEMAN Z. f. ph. Chemie XI. 49).

Vol % Alk.	$V = 32$	$V = 64$	$V = 128$	$V = 256$	$V = 512$	$V = 1024$
40	35.5	36.7	36.8	37.3	37.2	37.1
50	26.6	28.2	29.7	30.8	31.2	31.5

Tabelle 28 giebt das Verhältniss bei der Monobromessigsäure, die sich auch nach OSTWALD's Angabe in wässeriger Lösung unter dem Einfluss des Platinschwarzes zersetzt. Die Konstante zeigt einen steigenden Gang.

Bei der Trichloressigsäure (ziemlich starke Dissociation. Tabelle 29) sind die Verhältnisse etwas günstiger in der 40 % Lösung; die Konstante steigt und fällt dann wieder etwas.

Es muss indess einer speziellen Untersuchung vorbehalten bleiben,

um zu ermitteln, in wiefern diese und andere organische Säuren, resp. wenig dissociierte Stoffe, sich wie die stark dissociierten Stoffe verhalten.

Die bis dahin erhaltenen Ergebnisse, möchte ich nun folgendermaassen zusammen fassen:

1*a*. *In verdünnten alkoholisch-wässerigen Lösungen (der untersuchten Neutralsalze und der Salzsäure*) [1]) *ist der Einfluss des Alkoholgehaltes auf die molekulare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration der Lösung.*

Oder auch:

1*b*. *Die molekulare Leitfähigkeit alkoholisch-wässeriger Lösungen wird aus derjenigen der aequivalenten wässerigen hergeleitet, durch Multiplikation mit einem Faktor der für jeden Alkoholgehalt konstant ist.*

Diesen Faktor wollen wir fortan F nennen; ein Index soll angeben auf welchen Alkoholgehalt (in Vol. Prozenten) F sich bezieht.

Ehe ich dazu übergehe, die Konsequenzen der oben dargestellten Thatsachen näher zu besprechen, besonders mit Hinsicht auf die Dissociationsverhältnisse, will ich erstens auf einige Regelmässigkeiten hinweisen, welche den Tabellen 20, 21, 22, 23, 24, 26 entnommen sind, sodann auf einige Komplikationen. Ich stelle in der nachstehenden Tabelle 30, die Werte von F für KCl, KI, NaCl, HCl, $C_2H_3O_2Na$ bei den angeführten Temperaturen zusammen.

TABELLE 30.

	F_{10}	F_{20}	F_{30}	F_{40}	F_{50}
K I (18 °)	—	0.57	—	0.37	—
K I (25 °)	0.73	0.57	0.47	0.40	0.35
K Cl. (25 °)	0.73	0.57	0.47	0.40	0.35
Na Cl. (25 °)	0.75	0.59	0.49	0.41	0.37
H Cl. (25 °)	0.75	0.60	0.48	0.40	0.32
$C_2H_3O_2Na$ (18 °)	—	—	—	—	0.36

Das heisst: *Bei den hier untersuchten Körpern hat der Zusatz des Alkohols denselben Einfluss auf die molekulare Leitfähigkeit.*

Auch die Temperatur scheint keinen Einfluss auf F auszuüben; es

1) Das Gebiet 80%—100% wird später zur Rede kommen.

werden indess noch spezielle Versuche in dieser Richtung nötig sein, um diesen, für sich wahrscheinlichen Schluss, vollkommen sicher zu stellen.

Ich wende mich nun zu den Komplikationen, welche nach Tabelle 20 zwischen etwa 80% und 100% vorzuliegen scheinen.

Während die Werte von F bei Alkoholgehalten zwischen 0 und 100 % in jeder Vertikalspalte in allen Fällen wo $V < 512$ abnehmen, ersieht man aus Tabelle 20 gleichfalls, dass bei $V = 512$ die F Werte annäherend konstant bleiben und oberhalb $V = 512$ mit zunehmendem Alkoholgehalt ansteigen.

Dieses ist auf das Verhalten der Lösungen, welches (auf Seite 41) näher auseinandergesetzt ist, zurückzuführen und findet sich in den Zahlen der Tabelle 14*a* zurück, aus welcher ja die Tabelle 20 hergeleitet worden ist.

Eine nähere Untersuchung ist schon geplant um zu ermitteln, bei welchem Alkoholgehalt diese Komplikation eintritt. Auch ist dann zu ermitteln, in wiefern bei weiteren Verdünnungen ($V = 4096 \ldots . 10000$) die F Werte für jede Horizontalreihe konstant bleiben.

Es sind ja für $V = 1024$ und 2048 die F Werte (zwischen 80 % und 100 %) konstant geworden, während dieselben zwischen $V = 64$ und $V = 512$ einen deutlich ausgesprochenen steigenden Gang zeigen.

Ich gehe nun dazu über, aus dem Satze 1[b] auf Seite 53 einige Konsequenzen herzuleiten, welche, wie mir scheint, für Schlüsse über die Dissociation in alkoholisch-wässeriger Lösung von Wichtigkeit sein dürften.

Aus genanntem Satz lässt sich ableiten dass:

1[c] *Die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeiten in alkoholisch-wässerigen Lösungen lassen sich aus dem Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit der betreffenden wässerigen Lösungen herleiten durch Multiplikation mit einem Faktor, der für jeden Alkoholgehalt einen bestimmten Wert hat.*

Diesen Satz möchte ich noch durch folgende Ueberlegung begründen:

Wir haben aus Tabelle 20 ersehen, dass der Faktor F konstant bleibt für ein Intervall, das Verdünnungen enthält, welche im Verhältniss 1 : 5000 stehen.

Nun kann der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit erreicht werden, wenn man die äusserste Verdünnung, von welcher in der Tabelle die Rede ist, noch einige Male (vielleicht 2, 4, 8 Mal) vergrössert. Da nun F sich bei Verdünnungen, welche im Verhältniss wie 1 : 5000 zu einander stehen, nicht ändert, so dürfen wir ohne Bedenken daraus schliessen, dass keine Aenderung mehr eintreten wird, wenn wir die Verdünnung verdoppeln, vervierfachen, u. s. w.

Praktisch hat der hier aufgestellte Satz folgende Bedeutung:

Um den Grenzwert in einer alkoholisch-wässerigen Lösung zu ermitteln, welche ja der Messung ziemlich erhebliche Schwierigkeiten bietet wegen der grossen Widerstände, um welche es sich bei hohen Verdünnungen handelt, braucht man nur F zu ermitteln in einem Gebiete, das den Messungen leicht zugänglich ist, und kann dann den Grenzwert finden, durch Multiplikation des Grenzwertes der betreffenden Substanz in Wasser mit diesem Faktor.

Nennen wir μ_{∞} den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit für IK in Wasser bei 18° (von KOHLRAUSCH ist dieser Wert auf 121.6 festgestellt worden), so ergiebt Tabelle 20 für die wässerig-alkoholischen Lösungen dieser Substanz bei 18°

TABELLE 31.

Proz. Alkohol.	Grenzwert der mol. Leitfähigkeit.
0	$\mu_{\infty} \times 1 = 121.6$
20	$\mu_{\infty} \times 0.572 = 69.5$
40	$\mu_{\infty} \times 0.371 = 45.1$
60	$\mu_{\infty} \times 0.311 = 37.8$

Berechnet man den Wert des Dissociationsgrades α nach der Formel

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$$

d. h. **geht man aus von dem Postulat der Dissociationstheorie**, dass bei Lösungen von Elektrolyten in sehr hoher Verdünnung sämmtliche

Molekeln zerfallen sind, so ist von vorneherein zu ersehen, dass α in aequivalenten wässerigen und alkoholischen Lösungen denselben Wert hat.

Es ist ja dann:

$$\alpha_{\text{Alk. Wasser}} = \frac{F\mu_v\ (\text{Wasser})}{F\mu_\infty\ (\text{Wasser})} = \alpha_{\text{Wasser.}}$$

Sehr grosse Zusätze von Alkohol hätten demnach keinen Einfluss auf den Dissociationsgrad der gelösten Substanz. [1])

Für stark dissociierte Körper ist schon von ARRHENIUS [2]) auf ein derartiges Verhalten hingewiesen worden, wo es kleine Zusätze von Alkohol betrifft.

Aus den Sätzen 1^b und 1^c lässt sich ableiten:

Diejenigen Substanzen, welche dem Verdünnungsgesetze in wässeriger Lösung folgen, folgen demselben auch in alkoholisch-wässeriger Lösung und umgekehrt.

Hierzu ist noch zu bemerken, dass diejenigen Substanzen, welcher sich der Formel von RUDOLPHI (Siehe Seite 9) anpassen, dieses auch in wässerig-alkoholischer Lösung thun. Gilt nämlich für eine gewisse Substanz in wässeriger Lösung der Ausdruck:

$$K = \frac{\alpha^2}{V\ (1-\alpha)}$$

so gilt in alkoholisch-wässeriger Lösung, da

$$\alpha_1 = \frac{F\mu_v}{F\mu_\infty} = \alpha \text{ ist,}$$

gleichfalls

$$K_1 = \frac{\alpha^2}{V\ (1-\alpha)} = K$$

wo die gestrichelten Werte sich auf die Alkohol-Wassergemische beziehen.

---

1) Es ist hier nur die Rede von Lösungen in Alkohol-Wassergemischen bis 60 Vol. Proz. Alkohol.
2) Zeitschr. für phys. Chemie 9, 500 (1892).

So könnte man mit Hinsicht auf RUDOLPHI's Formel schreiben:

$$K = \frac{\alpha^2}{\sqrt{v}(1-\alpha)}$$

$$\alpha_1 = \frac{F\mu_v}{F\mu_{\infty}} = x$$

somit:

$$K_1 = \frac{\alpha^2}{\sqrt{v}(1-\alpha)} = K$$

Die oben erwähnten Versuche anderer Autoren und die unsrigen würden also, ausgehend von dem Postulat der Dissociationstheorie für eine grosse Anzahl von Fällen ergeben, dass der Dissociationsgrad in wässerigen Lösungen und in Alkohol-Wassergemischen (bis zu 60 Vol. Proz. Alkohol) der nämliche sei.

Gegen dieses Ergebniss machen sich nun verschiedene Thatsachen geltend, welche eine solche Annahme durchaus unzulässig erscheinen lassen.

Ich nenne hier z. B. die Versuche von KABLUKOW und ZACCONI welche zeigten, dass ein Zusatz von Alkohol die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in wässeriger Lösung durch HCl bedeutend verringert.

Versuche welche ich selbst in dieser Richtung angestellt habe, werde ich demnächst veröffentlichen. Dieselben bestätigen die Erfahrungen von K. u. Z.

Da nun diese Geschwindigkeit der Anzahl freier Wasserstoffionen proportional ist [1]), so ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass der Alkoholzusatz die Dissociation der Salzsäure zurückdrängt.

Folgende Tabelle ist der Arbeit von KABLUKOW und ZACCONI entnommen: [2])

1) Siehe auch die kürzlich erschienene Arbeit von W. PALMAER, Zeitschrift für phys. Chemie. Bd. 22, 494 (1897). TREVOR, ibid. 10, 330 (1892).

2) Siehe Refer. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 25, 499 (1892). Inauguraldissertation von KABLUKOW (Petersburg 1891) Seite 204 ff.

TABELLE 32.

Inversionskonstante (mit HCl ¼ N. bei 25°).

In	Wasser			21.30
„	10	Vol. Proz.	Alkohol	20.80
„	20	„ „	„	20.11
„	30	„ „	„	18.68
„	40	„ „	„	17.61
„	50	„ „	„	16.66

Diesem Thatbestand gegenüber drängt sich die Frage auf: Ist das elektrische Leitungsvermögen ein richtiges Maass zu Beurteilung der elektrolytischen Dissociation in Lösungen? Ich erinnere daran, dass NERNST diese Frage schon stellte angesichts der Abweichungen bei wässerigen Lösungen von Neutralsalzen, Säuren und Basen von dem Verdünnungsgesetz. Auch VAN LAAR spricht sich in dieser Richtung aus[1]).

Wo es Lösungen in Alkohol-wassergemischen gilt, glaube ich auf Grund der in dieser Arbeit ausgeführten Versuche diese Frage *verneinend* beantworten zu dürfen. Weitere Versuche werden nötig sein um zu erforschen, für welche Stoffe diese Auffassung aufrecht erhalten werden kann.

VI. Zusammenstellung der hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeit.

1. Es sind bei 18° die molekularen Leitfähigkeiten einiger Subtanzen in Alkohol-Wassergemischen van 0—100 Vol. Proz. und bei Verdünnungen zwischen $V = 64$ und $V = 10000$ bestimmt worden. Dieses geschah bei 18° weil bei höherer Temperatur, wie Vorversuche gezeigt hatten, die Messungen unsicher sind in Folge der Einwirkung des Platinschwarzes der Elektroden auf den Alkohol.

Die Messung der sehr grossen Widerstände wurde ermöglicht durch

1) Zeitschrift für phys. Chem. Bd. 18 S. 271.

Benutzung eines Präzisionsrheostaten mit Wicklung nach CHAPERON und eines Kondensators nach KOHLRAUSCH.

2. Meine Messungen ergaben:

I. Wird in einer aethyl-alkoholischen Lösung von Jodkalium ein Teil des Alkohols durch Wasser ersetzt, so kann hierdurch die molekulare Leitfähigkeit der Lösung erhöht oder erniedrigt werden; es ist dieses abhängig von der Konzentration des Salzes und des Alkohols in der ursprünglichen Lösung.

Es wurde an einer Reihe von stark dissociierten Stoffen bei verschiedenen Temperaturen folgendes Gesetz in weitem Umfang gültig befunden:

II^a. In verdünnten alkoholisch-wässerigen Lösungen ist der Einfluss des Alkoholgehaltes auf die molekulare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration der Lösung.

Oder auch:

II^b. Die molekulare Leitfähigkeit alkoholisch-wässeriger Lösungen wird aus derjenigen der œquivalenten wässerigen hergeleitet durch Multiplikation mit einem Faktor, der für jeden Alkoholgehalt konstant ist.

Dieser Satz bestätigte sich bei Umrechnung vieler in der Litteratur vorhandenen Daten, welche zu andren Zwecken bestimmt worden waren. Es scheint mir vorsichtig diesen Satz bis auf Weiteres auf stark dissociierte Körper zu beschränken.

III. Die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeiten in alkoholisch-wässerigen Lösungen lassen sich aus dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeiten der betreffenden wässerigen Lösungen herleiten durch Multiplikation mit einem Faktor, der für jeden Alkoholgehalt einen bestimmten Wert hat.

IV. *Eine weitere Diskussion der erhaltenen Resultate führt zu dem Schluss, dass in Lösungen in Alkohol-Wassergemischen die elektrische Leitfähigkeit kein ganz richtiges Maass für den Dissociationsgrad ist.*

LANE LIBRARY. STANFORD UNIVERSITY

NACHSCHRIFT WÄHREND DES DRUCKES.

Als die vorliegende Arbeit bereits bei der BATAVISCHEN GESELLSCHAFT FÜR EXPERIMENTELLE PHILOSOPHIE zu Rotterdam eingereicht war, kam mir ein Arbeit von WALKER und HAMBLY zu gesicht, welche sich mit der Bestimmung der Leitfähigkeit des Diaethylammoniumchlorids in Alkohol-Wassergemischen beschäftigt. [1]) Die dort untersuchten Verdünnungen des betreffenden Körpers liegen in dem Intervall $V = 10$ bis $V = 320$. Auch hier finden sich die nämlichen Beziehungen, wie z. B. beim Jodkalium. (Vergleiche Tabelle 20) wie folgende Tabelle zeigt:

TABELLE 33.

Diaethylammoniumchlorid bei 25°. (WALKER u. HAMBLY, Chem. Soc. 1897, 72).

Vol. Proz. Alkohol.	$V = 10$	$V = 20$	$V = 40$	$V = 80$	$V = 160$	$V = 320$
0	100	100	100	100	100	100
10.1	77	77	77	77	77	77
30.7	48	49	49	49	49	49
49.2	35	36	37	37	38	38
72.0	28	29	31	32	33	34
90.3	20	22	25	27	29	32
99.0	15	17	20	23	27	30

Unsere Tabellen 20 bis 27 weisen weiter darauf hin, dass die Bemerkung von WALKER u. HAMBLY: „the case of potassiumiodide is probably an isolated one," nicht zutrifft.

Amsterdam, Chem. Univ. Laboratorium, Dec. 1896.

1) Transactions of the Chem. Society 1897, P. 61. Meinem Freunde, Herrn Dr. BREDIG, welcher meine Aufmerksamkeit auf diese Abhandlung lenkte, meinen besten Dank.

INHALTSVERZEICHNISS.

Seite.

KRITISCHE UEBERSICHT DER BISHERIGEN UNTERSUCHUNGEN 1

a. Die Dissociation in rein alkoholischen Lösungen 2

b. Die Dissociation in Alkohol-Wassergemischen 11

EXPERIMENTELLER TEIL.

PLAN DER UNTERSUCHUNG 14

I. Die verwendeten Materialien 15

II. Die Lösungen 20

III. Die Widerstandsbestimmung 24

IV. Die Messungen 37

V. Diskussion der bis dahin in dieser Arbeit erhaltenen Resultate 41

VI. Zusammenstellung der hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeit . . . 58

Nachschrift während des Druckes 60

Inhaltsverzeichniss.

BERICHTIGUNG.

Seite 19 Zeile 10 v. o. statt *a* und *b* lies *b* und *a*.

Zur Dissociation in Alkoholwassergemischen.

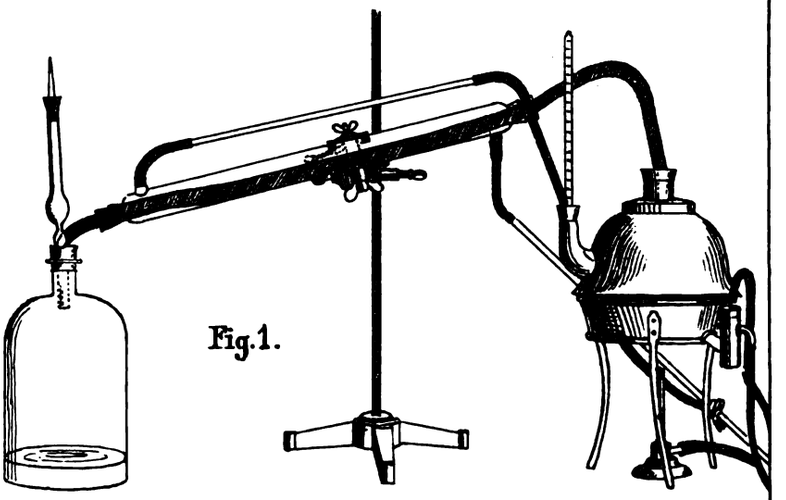


Fig.1.

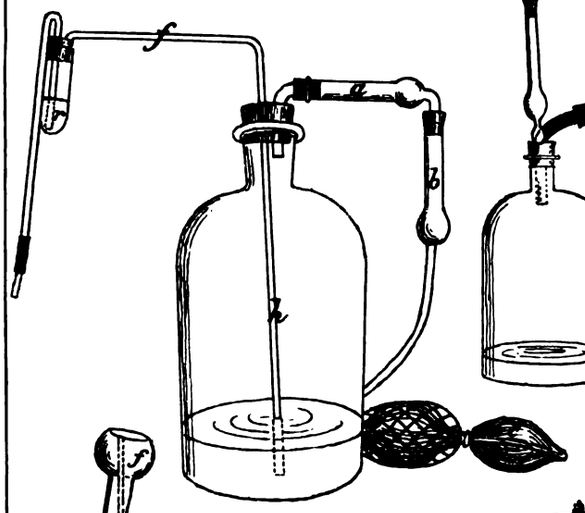


Fig.2.

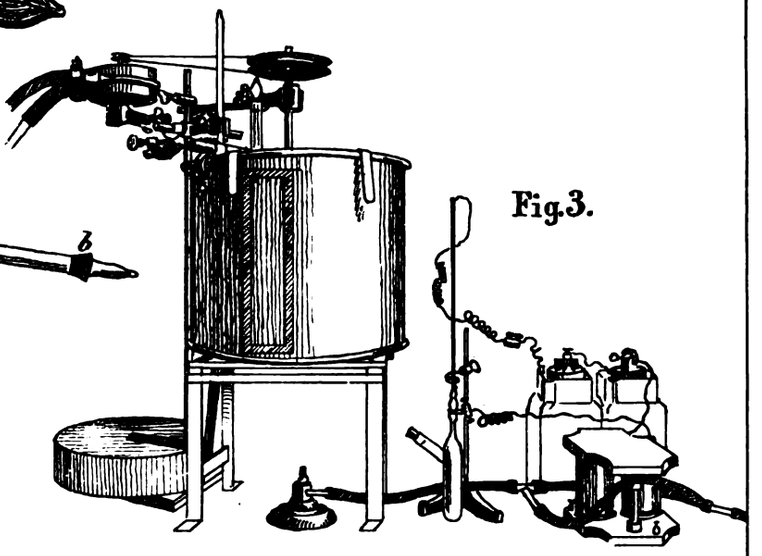


Fig.3.

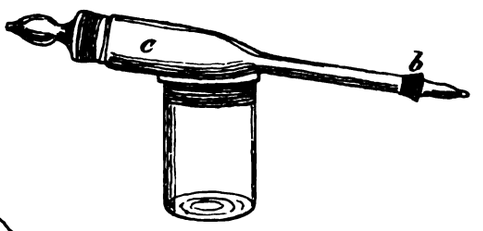


Fig.5.

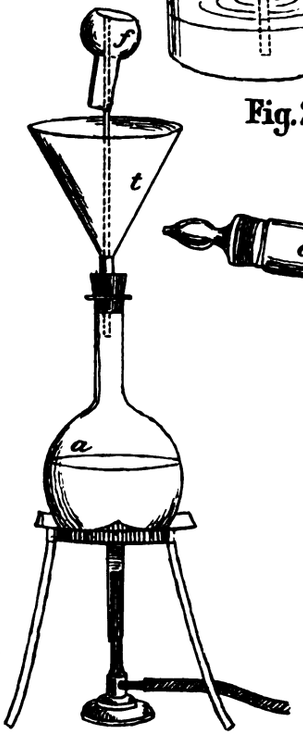


Fig.4.

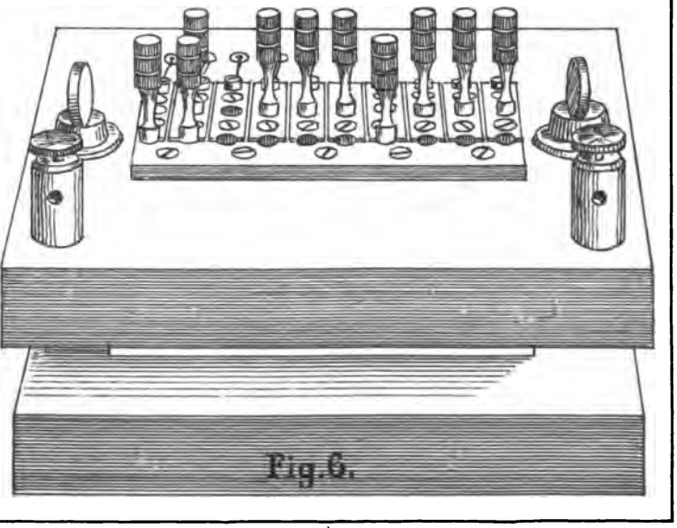


Fig.6.

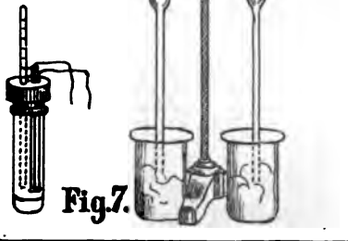
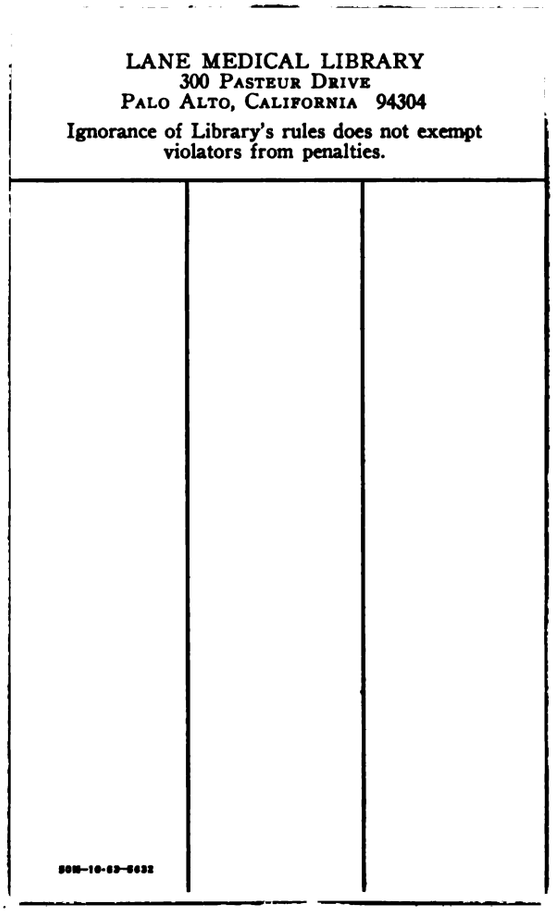


Fig.7.

LANE MEDICAL LIBRARY
300 PASTEUR DRIVE
PALO ALTO, CALIFORNIA 94304
Ignorance of Library's rules does not exempt violators from penalties.



LANE MEDICAL LIBRA
STANFORD UNIVERSIT
300 PASTEUR
PALO ALTO, CALIFOR

C3-
A4
189